ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 JUIN 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts** adresse ampliation du Décret qui porte approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. *A. Lacroix* pour occuper la place de Secrétaire perpétuel, vacante par le décès de M. *Ph. van Tieghem*.

Il est donné lecture de ce Décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **A. Lacroix** prend place au Bureau de l'Académie.

M. **A. Lacroix** adresse des remercîments à ses Confrères :

Monsieur le Président, mes chers Confrères,

Je place si haut l'honneur que vous m'avez fait que des paroles ne sauraient vous donner l'exacte mesure de ma gratitude; veuillez m'accorder quelque crédit pour me permettre de vous l'exprimer par la façon dont je m'efforcerai d'accomplir mes nouveaux devoirs.

Au cours de mes lointains et beaux voyages, il m'est arrivé parfois de faire des découvertes qui m'ont rempli de joie; aucune d'elles ne m'a procuré autant de satisfaction que celles qui ont signalé le voyage très court, mais assez compliqué, consistant à visiter dans Paris près de huit dizaines de Confrères.

J'ai trouvé de précieuses sympathies, de chaudes amitiés, qui se sont traduites numériquement dans le vote de lundi dernier; j'ai rencontré partout une cordialité d'accueil délicatement exprimée, dont j'ai été et dont

je reste profondément touché. De ceci et de cela, je vous remercie du fond du cœur.

Désormais, je vous appartiens tout entier; le meilleur de mon activité vous est acquis. Pour vous bien servir, j'abandonne sans espoir de retour, mais, — pourquoi ne pas l'avouer franchement —, non sans une pointe de regret, les aventureuses expéditions qui, hier encore, étaient l'un des charmes de ma vie. Vous m'avez fixé au rivage, vous m'y trouverez toujours, attentif et ponctuel.

J'ai jusqu'ici gardé avec un soin jaloux mon indépendance en toutes choses; souffrez que je la conserve intacte : l'impartialité complète me semblant une nécessité de premier ordre dans les délicates fonctions auxquelles vous m'appelez.

J'ai devant moi toute une lignée de prédécesseurs illustres, qui, par leur exemple, m'indiquent la voie à suivre. C'est avec émotion que je pense au dernier d'entre eux, qui, il y a peu de semaines encore, siégeait à ce bureau. Sa belle figure reflétait la haute autorité que lui avaient acquise la noblesse de son caractère et la grandeur du rôle qu'il a joué dans le développement des Sciences naturelles.

C'est là le passé. Pour le présent et l'avenir, je suis heureux et fier de devenir le collaborateur intime du Confrère au cerveau puissant qui, avec tant de fermeté et de compétence, veille sur les destinées de l'Académie et qui, si souvent hélas depuis quelques années, a dû assumer seul la plus lourde des tâches. Il peut compter sur mon dévouement et sur ma respectueuse déférence, comme aussi je puis, je n'en doute pas, m'appuyer sur sa bienveillance.

L'un des devoirs, qui incombent à vos Secrétaires perpétuels, est de vous rappeler la mémoire de ceux des nôtres, qui nous ont quittés. Aussi trouveriez-vous que les remercîments, que je vous dois et que je vous offre, seraient incomplets, si je n'y rattachais un souvenir reconnaissant pour ceux de nos Confrères qui m'ont ouvert vos portes, il y a près de onze ans, et qui ne sont plus. Parmi eux, je comptais des Maîtres, qui m'étaient très chers; leur absence matérielle parmi vous jette je ne sais quel voile de mélancolie sur l'émotion que j'éprouve à prendre pour la première fois la parole de cette place.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie que le Tome 155 (1912, deuxième semestre) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Sur des alcoylcyclopentanones obtenues par hydrogénation de dérivés non saturés suivie ou non d'alcoylation.* Note de MM. **A. Haller** et **R. Cornubert.**

Parmi les dérivés non saturés auxquels nous nous sommes adressés, nous mentionnerons la dibenzylidène-β-méthylcyclopentanone et la βα'-diméthyl-αα'-triallylcyclopentanone décrite dans notre dernière Communication [1] :

$$\begin{array}{c} CH^2 \text{——} CH - CH^3 \\ C^6H^5 - CH = C \quad\quad C = CHC^6H^5 \\ \diagdown \diagup \\ CO \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2 \text{——} CH.CH^3 \\ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 = CH.CH^2 \end{matrix} \rangle C \quad\quad C \langle \begin{matrix} CH^2 - CH = CH^2 \\ CH^2 - CH = CH^2 \end{matrix} \\ \diagdown \diagup \\ CO \end{array}$$

Le premier de ces corps a déjà été préparé par M. Wallach [2] en condensant de l'aldéhyde benzoïque avec de la β-méthylcyclopentanone en présence de l'alcoolate de sodium. Son hydrogénation a été effectuée au moyen du nickel réduit par le dispositif de M. Brochet [3].

Dans 200^{cm^3} d'alcool, on met en suspension 62^g du dérivé benzylidénique avec 20^g de nickel réduit et l'on agite à froid dans une atmosphère d'hydrogène sous la pression atmosphérique. La réaction est relativement lente à froid parce que la combinaison benzylidénique est peu soluble dans l'alcool. Elle a été totale au bout de 3 heures.

La *β-méthyl-αα'-dibenzylcyclopentanone* inactive constitue un liquide visqueux, présentant l'odeur des dérivés benzylés et bouillant à 232°-233° sous 17^{mm}.

Diméthylation du dérivé dibenzylé. — *αα'β-triméthyl-αα'-dibenzylcyclopentanone*

$$\begin{array}{l} \quad\diagup CH^3 \quad\quad \diagup CH^2C^6H^5 \\ CH \;-\; C \diagdown CH^3 \\ | \qquad\quad\; \rangle CO \\ CH^2 - C \diagup CH^3 \\ \qquad\qquad \diagdown CH^2C^6H^5 \end{array}$$

A une solution de 45^g de cétone dans 200^g d'éther anhydre, on ajoute

(1) A. Haller et R. Cornubert, *Comptes rendus*, t. 158, p. 1616.

(2) Wallach, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, t. XXIX, 1896, p. 1601.

(3) Brochet, *Comptes rendus*, t. 158, p. 1351.

13g d'amidure de sodium. On chauffe le mélange jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque, c'est-à-dire pendant 15 heures. A ce moment, on introduit 46g d'iodure de méthyle et l'on maintient le liquide à l'ébullition pendant 6 heures. Au fractionnement, on obtient un mélange de produits parmi lesquels se trouve un liquide extrêmement visqueux, distillant à 228°, sous 17mm, et dont la composition répond à celle du dérivé cherché.

Sous l'action d'un froid prolongé, ce liquide se prend peu à peu en une masse de prismes qui, après cristallisation dans l'éther et l'éther de pétrole, fondent à 74°.

Action de l'amidure de sodium sur l'αα'β-triméthyl-αα'-dibenzylcyclopentanone. — *Amide d'un acide diméthylbenzylcaproïque.* — L'amidure de sodium ne réagit qu'au sein du xylène. En chauffant 7g de cétone avec 1g,5 d'amidure à l'ébullition du xylène pendant 10 heures, la cétone est attaquée avec résinification partielle. Le produit passe alors de 250° à 280° sous 16mm et constitue un liquide d'une viscosité telle qu'il s'écoule à peine quand on le chauffe à 100°. Sa dissolution dans l'alcool à 95° abandonnée à l'évaporation lente fournit des cristaux qui, après des cristallisations successives, ont finalement montré un point de fusion constant situé à 138°-139° (corr.). L'analyse de ces cristaux a donné des chiffres permettant de conclure à la présence de l'amide cherchée, amide qui s'est formée en vertu de la réaction

$$\begin{array}{c} CH^2 - CH.CH^3 \\ (CH^3)(C^6H^5.CH^2)C \quad C(CH^3)(CH^2.C^6H^5) \\ CO \end{array} + NH^2.Na = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH - CH^2 - CH(CH^3) - C(CH^3)(CH^2C^6H^5) - CO\,NH\,Na \\ | \\ CH^2C^6H^5 \end{array}$$

(I).

ou

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH - CH(CH^3) - CH^2 - C(CH^3) - CO\,NH\,Na. \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH^2C^6H^5 \qquad\quad CH^2C^6H^5 \end{array}$$

(II).

L'amide peut être une αβ-*diméthyl*, αδ-*dibenzyl* ou une αγ-*diméthyl-*αδ-*dibenzyl-caproylamide* suivant qu'elle affecte la forme I ou la forme II.

De nombreux essais effectués sur différentes cétones cycliques (cyclohexanones, camphre, menthone, etc.) nous ont montré que, si la substitution des radicaux méthyle et allyle à l'hydrogène des groupements carbonés CH^2 ou CHR avoisinant le radical — CO — était assez facile à réaliser,

il n'en est plus de même quand on s'adresse aux radicaux aliphatiques homologues. On réussit bien à opérer une substitution ou deux dans le cas où l'on a affaire à une molécule qui renferme le complexe $-CH^2-CO-CH^2-$, mais là s'arrête la faculté d'introduire un nouveau radical quand celui-ci dépasse l'étage en C^2.

Nous avons néanmoins réussi à préparer des dérivés tripropylés de la $\alpha\beta'$-diméthylcyclopropanone, grâce à la facilité avec laquelle les composés allylés s'additionnent l'hydrogène, quand on les soumet à l'action combinée de ce métalloïde et du nickel.

$\alpha\beta'$-diméthyl-$\alpha\alpha'\alpha'$-tripropyl-(n)-cyclopentanone

$$\begin{array}{ccc} & CH^2-CH-CH^3 & \\ (C^3H^7)C & & C(C^3H^7)^2 \\ & CH^3\ CO & \end{array}$$

Cette cétone a été obtenue en hydrogénant la diméthyltriallylcyclopentanone, signalée dans notre dernière Communication (¹), en employant le dispositif de M. Brochet, c'est-à-dire en agitant une solution alcoolique de cette cétone allylée dans une atmosphère d'hydrogène en présence du nickel réduit.

L'opération a été effectuée à 58°-62° et a été terminée au bout de 2 heures environ, bien que la quantité d'hydrogène, théoriquement nécessaire à la réduction totale, n'ait pas été absorbée.

On obtient ainsi un liquide assez visqueux, incolore, ayant une odeur rappelant celle de l'anis et bouillant à 145° (corr.), sous 15^{mm}.

A l'analyse ce corps donne des chiffres un peu trop faibles en hydrogène (12,27 pour 100 au lieu de 12,60) et légèrement trop forts en carbone (80,93 et 80,89 au lieu de 80,67 qu'exige la théorie pour la formule $C^{16}H^{30}O$ qui est celle de la *$\alpha\beta'$-diméthyl-$\alpha\alpha'\alpha'$-tripropylcyclopentanone*).

Les autres constantes de ce composé sont les suivantes :

$d_4^{17} = 0,8955$; $n_D^{17} = 1,4649$; d'où R. M. trouvée = 73,43; calculée = 73,83.

Au tube de 50^{mm} à 17°, cette cétone présentait un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = 3°13'$, soit $[\alpha]_D^{17} = +7°10'$. Or la cétone triallylée avait un pouvoir rotatoire spécifique de $+73°11'$ à 20°; on voit donc que la suppression des trois liaisons doubles a eu pour résultat d'abaisser considérablement le pouvoir rotatoire.

(¹) Haller et Cornubert, *Comptes rendus*, t. 158, p. 1622.

Action de l'amidure de sodium sur la diméthyltripropylcyclopentanone. — *Amide d'un acide dipropyldiméthylcaprylique.* — 8^g de cétone ont été traités au sein du xylène (30^g) par un excès d'amidure (4^g au lieu de 1,50) et l'on a maintenu le mélange à l'ébullition durant 12 heures. Après traitement par l'eau et distillation, on a pu isoler sous 17^{mm}:

De 140° à 200°	4^g
De 200° à 205°	3^g

L'analyse de la portion passant de 200° à 205° sous 17^{mm} a montré que le produit représente l'amide cherchée. Formé en vertu de la réaction

$$\begin{array}{c} CH^2 - CH.CH^3 \\ | \qquad\quad | \\ C^3H^7 - C \qquad C(C^3H^7)^2 \\ CH^3 \diagup \diagdown \diagup \\ CO \end{array} + NH^2Na = C^3H^7 - \underset{\displaystyle CH^3}{CH}.CH^2.\overset{\diagup CH^3}{CH} - C\begin{array}{l} \diagup C^3H^7 \\ - CONHNa \\ \diagdown C^3H^7 \end{array} \qquad (I)$$

ou

$$C^3H^7.\underset{\displaystyle C^3H^7}{CH}\overset{\diagup CH^3}{CH} - CH^2 - C\begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ - CONHNa \\ \diagdown C^3H^7 \end{array} \qquad (II)$$

ce produit constitue l'amide, soit d'un acide *αα-dipropyl-βγ-diméthylcaprylique* (I), soit d'un acide *αδ-dipropyl-αγ-diméthylcaprylique*.

Pouvoir rotatoire. — $0^g,2966$ d'amide dissoute dans 15^{cm^3} d'alcool à 95° ont montré une déviation $[\alpha]_D^{18} = +0°11'$ dans un tube de 50^{mm}, d'où $[\alpha]_D^{18} = +18°32'$. Il y a lieu de remarquer que l'ouverture de la chaîne cyclique a pour effet de donner un produit dont le pouvoir rotatoire spécifique est plus élevé que celui de la cétone substituée. En effet, alors que la diméthyl-tripropylcyclopentanone possède le p. r. sp. $[\alpha]_D^{18} = +7°10'$, l'amide qui en dérive montre le p. r. $[\alpha]_D^{18} = +18°32'$.

On a essayé de saponifier cette amide en l'acide correspondant par la méthode à l'acide sulfurique et au nitrate de soude. On a finalement obtenu 3 à 4 gouttes d'un liquide acide au tournesol, susceptible de donner un sel avec de la soude. Ce liquide avait une odeur forte, rappelant celle de l'acide butyrique, tandis que l'amide est sensiblement inodore.

De l'ensemble des recherches que nous avons effectuées sur les cyclopentanones substituées, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° La cyclopentanone simple ne se prête pour ainsi dire pas aux substitutions alcoylées par voie directe. Quand on la traite par de l'amidure de

SCANNED

sodium et un iodure alcoolique, elle se condense sur elle-même et ne fournit que des quantités insignifiantes d'α-alcoylcyclopentanones [1].

2° Il en est presque de même de la β-méthylcyclopentanone, qu'elle soit active ou inactive. Les rendements en α dérivés sont cependant meilleurs.

3° Pour opérer la substitution avec des rendements convenables, il est nécessaire de partir d'une cyclopentanone déjà substituée une ou deux fois, en α et α', et de faire agir ensuite l'iodure d'alcoyle sur le dérivé sodé. Ces composés préalablement α-substitués s'obtiennent, soit par la méthode de Dieckmann-Bouveault, soit par hydrogénation des dérivés alcoylidéniques.

4° Toutes les αα α'α'-tétralcoylcyclopentanones chauffées au sein d'un carbure benzénique, avec de l'amidure de sodium, donnent naissance à des amides d'acides gras substitués qu'on peut considérer comme des acides tétra- ou penta-alcoylvalérianiques,

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}\!>\mathrm{CH.CH^2 - CH^2.C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup R}{\diagdown R}\!\!\!-\mathrm{CO\,OH} \quad \text{ou} \quad \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}\!>\mathrm{CH.}\overset{\diagup CH^3}{\mathrm{CH}}\mathrm{ - CH^2.C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup R}{\diagdown R}\!\!\!-\mathrm{CO\,OH},$$

suivant qu'on part de la cyclopentanone ou de la β-méthylcyclopentanone.

5° Les dérivés dibenzylidéniques des cyclopentanones, ainsi que les dérivés allylés, peuvent être transformés en composés saturés correspondants par la méthode d'hydrogénation directe en présence de nickel réduit.

6° Quand on s'adresse à une cyclopentanone active (en l'espèce la β-méthylcyclopentanone), on constate que l'introduction successive de 1, 2, 3, 4 radicaux alcoylés en position α et α', par rapport au groupe CO, a pour effet de diminuer le pouvoir rotatoire spécifique des nouvelles molécules, même quand ces radicaux sont allyliques, par conséquent non saturés.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur le calcul de plus en plus approché des vitesses bien continues de régime uniforme par des polynomes, dans un tube prismatique à section carrée.* Note de M. J. **Boussinesq**.

I. Dans un écoulement permanent bien continu, par filets rectilignes et parallèles, du liquide remplissant un tube dont la section normale donnée σ

---

[1] Nous reviendrons plus tard sur le mécanisme de cette condensation.

contient un système d'axes coordonnés rectangulaires des x et des y, la vitesse V, fonction de x et de y, du filet fluide qui perce cette section au point quelconque (x, y), est régie par l'équation aux dérivées partielles très simple $\Delta_2 V = -K$, où Δ_2 désigne le symbole opératoire $\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2}$ du *paramètre différentiel du second ordre* de la fonction inscrite à la suite, et où K est une constante positive donnée, inverse du coefficient de viscosité du liquide, mais proportionnelle à son poids spécifique et à la *pente motrice* I produisant l'écoulement. De plus, le long du contour χ de la section σ, l'adhérence ou le frottement de la paroi immobilisent le fluide; de sorte qu'on a, pour achever de déterminer V, la condition définie

$$V = 0 \quad \text{au contour } \chi).$$

Il suffit donc de poser, par exemple,

$$V = -K\frac{x^2}{2} + \Phi,$$

pour que la fonction inconnue Φ soit, en x et y, la fonction *harmonique* (à paramètre différentiel Δ_2 nul) qui prend les valeurs $K\frac{x^2}{2}$ le long du contour χ de la section donnée.

A part le cas de la section rectangulaire $\sigma = 4ab$, limitée par les quatre droites $(x^2 - a^2)(y^2 - b^2) = 0$, où l'intégrale, due à Fourier, est une série infinie de termes transcendants contenant, chacun, le produit d'un cosinus hyperbolique par un cosinus circulaire, et les cas de certains rectangles à côtés courbes ou de certains espaces annulaires, auxquels l'emploi des coordonnées curvilignes permet d'étendre la solution transcendante de Fourier, la méthode la plus féconde pour traiter cette question est celle dont Barré de Saint-Venant a montré la richesse dans son célèbre *Mémoire sur la torsion des prismes* élastiques (problème identique analytiquement à celui de régime uniforme dont il est ici question), et que j'ai exposée au n° 450* du Tome II de mon *Cours d'Analyse infinitésimale pour la Mécanique et la Physique* (fasc. II, p. 419* à 426*). Elle consiste à exprimer Φ par un polynome dont chaque partie, homogène, d'un degré quelconque n, doit, pour satisfaire à $\Delta_2\Phi = 0$, être formée linéairement au moyen des deux intégrales homogènes évidentes $(x \pm y\sqrt{-1})^n$. En s'arrêtant aux termes du $n^{\text{ième}}$ degré, l'expression ainsi obtenue pour V est, avec les

$2n + 1$ constantes arbitraires $A_0, A_1, B_1, A_2, B_2, \ldots, A_n, B_n$,

$$(1)\qquad V = -K\frac{x^2}{2} + A_0 + A_1 x + B_1 y + A_2(x^2 - y^2) + B_2 . 2xy + A_3(x^3 - 3xy^2) + B_3(3x^2y - y^3) + \ldots + A_n\left(x^n - \frac{n}{1}\frac{n-1}{2}x^{n-2}y^2 + \ldots\right) + B_n\left(\frac{n}{1}x^{n-1}y - \frac{n}{1}\frac{n-1}{2}\frac{n-2}{3}x^{n-3}y^3 + \ldots\right).$$

II. On dispose, par exemple, de ces $2n+1$ constantes, de manière que l'expression vérifie la relation définie $V = 0$ en $2n + 1$ points régulièrement distribués le long du contour χ. Or celui-ci peut être assez simple pour que, dès lors, l'équation $V = 0$ représente toutes ses parties; et l'expression (1) de V constitue, par conséquent, la solution cherchée. C'est ce qui arrive en particulier, comme on voit au numéro cité 450*, pour une section soit elliptique, soit triangulaire équilatérale.

Dans le cas contraire, la même expression bien continue (1) se trouvant ainsi nulle aux $2n+1$ points choisis, c'est-à-dire en des points d'autant plus rapprochés les uns des autres qu'on aura pris n plus élevé, il lui arrivera de rester, dans les courts intervalles qui les relient, une fraction pratiquement *insensible* de ses valeurs (1) à l'intérieur de σ et notamment de celle V′ (ordinairement maximum), qui se produit au centre ou de figure, ou de gravité, de la section. On pourra donc admettre alors que le polynome (1) est une expression approchée des vitesses, suffisante pour les besoins de la pratique.

On l'améliorera d'ailleurs, en retranchant du second membre de (1) ou, ce qui revient au même, du terme constant A_0, la valeur moyenne que donnera la formule (1) pour V *tout le long du contour* χ, de manière à annuler finalement cette valeur moyenne. L'action de la paroi sera ainsi fictivement remplacée par une influence retardatrice capable d'y produire en certains endroits de petites vitesses *négatives*, compensant les petites vitesses positives qui y subsisteront ailleurs. Non seulement les plus grands écarts des vitesses ainsi tolérées ou supposées à la paroi, d'avec leurs vraies valeurs zéro, seront de la sorte atténués, mais, surtout, les effets *généraux* qu'auraient ces écarts, ou le mode de résistance censé les produire, sur les vitesses (à l'intérieur) en résultant, par exemple, sur la vitesse moyenne U à travers toute l'aire σ et sur la vitesse V′ au centre, se trouveront neutralisés ou compensés le mieux possible. Il y aura donc lieu de regarder comme pra-

tiquement exactes les deux vitesses, maxima V' et de *débit* U, auxquelles conduira la formule (1) corrigée de la sorte.

III. L'exemple le plus intéressant qu'on puisse donner de cette intégration approchée par la formule (1), est celui de la section *carrée* $\sigma = 4a^2$, compris dans le cas, un peu plus général, de la section rectangulaire $\sigma = 4ab$ à contour représenté par l'équation $(x^2 - a^2)(y^2 - b^2) = 0$, cas où la solution exacte consiste dans la série infinie de termes transcendants due à Fourier.

Jetons un coup d'œil sur ce cas plus général.

Et, d'abord, la symétrie du rectangle par rapport aux deux axes des y et des x astreint l'expression de V à ne contenir x et y que par leurs carrés x^2, y^2; en sorte que tous les coefficients B s'y annulent, et, même, les coefficients A d'indice impair. Il n'y subsiste donc que $A_0, A_2, A_4, A_6, \ldots$. Si l'on commence par s'y borner à A_0, tout ce qu'on pourra faire pour vérifier la condition au contour sera d'annuler V aux quatre sommets, savoir, pour l'unique système de valeurs $(x^2 = a^2, y^2 = b^2)$. Une première approximation exige donc que l'on prenne, en même temps, les deux coefficients suivants A_2, A_4, afin de pouvoir, aussi, annuler V aux milieux des côtés, c'est-à-dire, pour les deux systèmes de valeurs $(x^2 = a^2, y^2 = 0)$, $(x^2 = 0, y^2 = b^2)$.

Et chaque degré ultérieur d'approximation exigera, de même, deux coefficients pairs A de plus, pour qu'on puisse annuler V, en sus, soit aux milieux des demi-côtés, soit à leurs tiers et à leurs deux-tiers, soit à leurs quarts, deux-quarts et trois-quarts, etc.

IV. Mais arrêtons-nous seulement au cas du *carré*, où $b = a$ et où la figure admet comme axes de symétrie, outre les deux médianes axes des x et des y, les deux diagonales, bissectrices de leurs angles. L'expression de V y sera donc symétrique en x et en y; de sorte qu'il suffira d'y vérifier explicitement la condition $V = 0$ sur un seul demi-côté, par exemple, pour $y = a$ et x croissant de zéro à a. Or, la première approximation, obtenue au même numéro cité 450* de mon *Cours d'Analyse infinitésimale pour la Mécanique et la Physique* [p. 425*, formule (69)], donne, en observant que $a^2 = \frac{\sigma}{4}$,

$$(2) \qquad V = \frac{K\sigma}{16}\left(1 - \frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{a^4 - x^4 + 6x^2y^2 - y^4}{5a^4}\right).$$

Il en résulte que, si on la complète par des termes pris à la série en-

tière (1), les seuls susceptibles de figurer dans ce complément seront ceux où x^2 et y^2 se trouvent associés *symétriquement*, savoir, ceux à coefficients A affectés d'un indice multiple de 4, $A_0, A_4, A_8, A_{12}, A_{16}, \ldots$. Pour simplifier l'écriture de ces termes, nous y remplacerons $A_0, A_4, A_8, \ldots$, respectivement par $\frac{A}{a^0}, \frac{B}{a^4}, \frac{C}{a^8}, \ldots$; et nous poserons

$$(3) \qquad \frac{x}{a} = \xi, \qquad \frac{y}{a} = \eta,$$

de manière que, si l'expression cherchée de V, plus approchée que (2), est prise de la forme

$$(4) \qquad V = \frac{K\sigma}{16}\left[1 - \xi^2 - \eta^2 + \frac{1}{5}(1 - \xi^4 + 6\xi^2\eta^2 - \eta^4) + \frac{1}{5}\Phi\right],$$

ou que Φ désigne (proportionnellement) sa partie encore inconnue, l'on ait

$$(5) \quad \begin{aligned}\Phi = A + B(\xi^4 - 6\xi^2\eta^2 + \eta^4) + C(\xi^8 - 28\xi^6\eta^2 + 70\xi^4\eta^4 - 28\xi^2\eta^6 + \eta^8)\\ + D(\xi^{12} - 66\xi^{10}\eta^2 + 495\xi^8\eta^4 - 924\xi^6\eta^6 + 495\xi^4\eta^8 - 66\xi^2\eta^{10} + \eta^{12}) + \ldots\end{aligned}$$

Tout le long du côté $y = b$ ou $\eta = 1$, où nous voulons avoir $V = 0$ depuis $x = 0$ jusqu'à $x = a$, c'est-à-dire entre les deux limites $\xi = 0$ et $\xi = 1$, cette expression devient

$$(6) \quad (\text{pour } \eta = 1), \quad \begin{aligned}\Phi = A + B(1 - 6\xi^2 + \xi^4) + C(1 - 28\xi^2 + 70\xi^4 - 28\xi^6 + \xi^8)\\ + D(1 - 66\xi^2 + 495\xi^4 - 924\xi^6 + 495\xi^8 - 66\xi^{10} + \xi^{12}) + \ldots,\end{aligned}$$

tandis que *le quintuple* de la partie de (4), entre crochets, de première approximation, ou autre que $\frac{1}{5}\Phi$, s'y réduit à

$$(7) \qquad \xi^2 - \xi^4.$$

Il faut donc écrire que la somme algébrique de cette expression (7) et de l'expression (6) de Φ s'annule, pour les valeurs de ξ équidistantes, allant de $\xi = 0$ à $\xi = 1$, en nombre total pareil à celui des coefficients A, B, C, D, ... que l'on veut garder.

Comme A et B sont nuls à la première approximation, les approximations ultérieures exigeront que l'on conserve, outre A et B, soit C, soit C et D, soit C, D et E; etc. Dans tous les cas, on devra d'abord avoir Φ égal à (7) changé de signe, aux deux limites $\xi = 0$ et $\xi = 1$; ce qui détermine A et B en fonction des constantes suivantes C, D, E, ... :

$$(8) \qquad B = 3C - 13D + \ldots, \qquad A = 4(-C + 3D - \ldots).$$

V. Or gardons, en outre, C et D. Alors nous devons égaler (6) à (7) changé de signe, pour $\xi = \frac{1}{3}$ et pour $\xi = \frac{2}{3}$. Les deux équations obtenues seront, après quelques réductions évidentes,

$$-282204C + 404612D = -224370C + 999140D = -81^2.$$

Et il viendra pour A, B, C, D les valeurs, malheureusement assez complexes,

$$(9)\quad D = -\frac{119.81^2}{10.39337142},\ C = \frac{99088.81}{10.39337142},\ B = \frac{140857.81.3}{10.39337142},\ A = -\frac{128005.81.4}{10.39337142}.$$

On les portera dans la formule (4) des vitesses, *corrigée* comme il a été dit, ou réduite de manière à avoir la moyenne zéro le long du contour. Elle est alors

$$(10)\qquad V = \frac{K\sigma}{16}\left[\frac{73}{75} - \xi^2 - \eta^2 + \frac{1}{5}(1 - \xi^4 + 6\xi^2\eta^2 - \eta^4) + \frac{1}{5}\Phi'\right]$$

avec

$$(11)\quad \Phi' = B\left(\frac{4}{5} + \xi^4 - 6\xi^2\eta^2 + \eta^4\right) + C\left(-\frac{16}{9} + \xi^8 - 28\xi^6\eta^2 + 70\xi^4\eta^4 - 28\xi^2\eta^6 + \eta^8\right)$$
$$+ D\left(\frac{64}{13} + \xi^{12} - 66\xi^{10}\eta^2 + 495\xi^8\eta^4 - 924\xi^6\eta^6 + 495\xi^4\eta^8 - 66\xi^2\eta^{10} + \eta^{12}\right) + \ldots$$

VI. Il en résulte pour la vitesse moyenne ou de débit U la formule usuelle $U = kK\sigma$, avec la valeur numérique suivante du coefficient k, *caractéristique de la forme carrée*,

$$(12)\qquad k = \frac{1}{100}\left[\frac{7}{2} + 2\left(\frac{B}{3} - \frac{8C}{9}\right) + \frac{480}{7.13}D + \ldots\right]$$
$$= \frac{1}{100}\left(\frac{7}{2} + \frac{9.3200797}{13.196685710}\right) = 0{,}0351137\ldots$$

J'avais déjà donné de k, au n° 450* cité plus haut ([1]), la première approximation $\frac{7}{200} = 0{,}035$, excellente valeur pratique, obtenue presque sans calcul et approchée pour le moins au 240ième près, par défaut. Ici, le troisième chiffre significatif 1 est également exact, la vraie valeur de k, fournie par la solution de Fourier, étant 0,03514....

([1]) Page 426*. Je profite de l'occasion pour signaler une faute d'impression qui s'est glissée, à cette page, dans les expressions de U figurant aux trois dernières lignes : ce n'est pas le facteur σ^2, mais seulement le facteur σ, qui doit s'y trouver : σ^2 serait dans l'expression du débit.

On peut, certes, trouver un peu laborieux le gain de cette troisième décimale. Mais il l'a été, probablement, encore plus par le calcul de cette solution transcendante de Fourier en série trigonométrique de cosinus et d'exponentielles, quoique M. de Saint-Venant, et plus tard moi-même sous une autre forme ([1]), eussions employé dans cette question les Tables des fonctions logarithmique et circulaires, dont la construction a été autrefois une œuvre gigantesque.

On voit combien deviendrait pénible la détermination, par les polynomes, des chiffres suivants. Mais déjà la valeur obtenue, $k = 0,035114$ environ, n'est en erreur relative que de moins d'un millième et se trouve plus que suffisante pour la pratique.

PHYSIOLOGIE. — *De la non accoutumance héréditaire des microrganismes (ferment lactique) aux milieux peu nutritifs.* Note de M. **Charles Richet.**

J'ai montré dans une Note précédente ([2]) que le ferment lactique s'accoutume aux solutions toxiques, et j'ai appelé *rapport d'activité* le rapport d'acidité entre deux liqueurs ayant fermenté (fermentation lactique acide), dont l'une avait été ensemencée par un ferment cultivé sur milieu normal; l'autre, par un ferment cultivé sur milieu toxique.

Si, dans un milieu toxique, le ferment cultivé sur milieu normal donne 100, le ferment, cultivé sur milieu toxique, donnera 150 ou 200, ou même 250 (dans ce même milieu).

Il était intéressant de rechercher si le ferment lactique qui s'accoutume si bien, au bout de plusieurs ensemencements successifs, aux substances toxiques qu'on introduit dans le lait, son normal aliment, peut de même s'accoutumer à vivre dans un milieu pauvre, en état d'inanition pour ainsi dire.

L'expérience a donné des résultats imprévus.

Elle est facile à instituer. Elle consiste simplement à faire avec de l'eau distillée des dilutions de plus en plus étendues de lait normal, et à prendre comme ferment d'ensemencement celui qui a poussé successivement sur un milieu pauvre, par comparaison avec le ferment qui a poussé successivement sur un milieu normal, riche.

([1]) *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 2e série, t. XIII, 1868, p. 393.
([2]) *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 764-770.

Pour que la fermentation puisse se faire, j'ajoutais à l'eau de dilution une certaine quantité de lactose (40g par litre, comme dans le lait), de sorte que la pauvreté du liquide nutritif portait sur la pauvreté en albumines, graisses et sels, et non la pauvreté en hydrate de carbone fermentescible.

Voici d'abord la décroissance de l'activité de la fermentation à mesure que le lait est plus dilué (moyenne de 5 dosages pour chaque chiffre) :

	En chiffres absolus [1].	Pour 100.
Lait dilué à $\frac{1}{2}$..........	150,6	100
» à $\frac{1}{4}$..........	116,0	77
» à $\frac{1}{8}$..........	79,6	53
» à $\frac{1}{16}$..........	58,1	39
» à $\frac{1}{32}$..........	32,6	22
» à $\frac{1}{64}$..........	13,5	9

Supposons égale à 100 l'acidité du ferment ayant poussé successivement sur du lait dilué à $\frac{1}{2}$ (pris comme témoin), quelle sera l'acidité du ferment ayant poussé successivement sur du lait pauvre (dilué à $\frac{1}{8}$)?

Voici pendant 10 jours successifs le rapport d'activité du ferment cultivé en milieu normal (lait dilué à $\frac{1}{2}$) et du ferment cultivé en milieu pauvre (lait dilué à $\frac{1}{8}$) (l'acidité des mêmes laits ensemencés par du ferment ayant poussé sur du lait dilué à $\frac{1}{2}$ étant égale à 100) :

	Lait à $\frac{1}{2}$.	Lait à $\frac{1}{4}$.	Lait à $\frac{1}{8}$.	Lait à $\frac{1}{16}$.	Lait à $\frac{1}{32}$.
	85	74	78	78	72
	97	46	50	62	81
	78	51	58	65	100
	92	62	55	73	62
	89	79	59	80	86
	91	71	45	93	86
	76	77	59	59	58
	76	84	65	103	57
	93	82	97	148 (?)	91
	77	72	83	87	63
Moyennes...	85	71	66	87	74

En partageant cette expérience de 10 jours en deux groupes de cinq,

(1) Ces chiffres représentent, en centimètres cubes, les quantités d'une solution de potasse à 2 pour 1000, nécessaires pour saturer l'acide lactique produit, en 24 heures, par la fermentation de 100cm³ de liqueur lactée.

on a :

	Lait à $\frac{1}{2}$.	Lait à $\frac{1}{4}$.	Lait à $\frac{1}{8}$.	Lait à $\frac{1}{16}$.	Lait à $\frac{1}{32}$.
Cinq premiers jours.....	88	62	60	72	80
Cinq derniers jours......	82	77	70	98 (?)	71

Par conséquent il n'y a pas eu d'accoutumance appréciable, et constamment le ferment cultivé sur milieu pauvre a poussé moins bien, dans ce même milieu pauvre, que le ferment normal.

Donc le ferment ne s'est pas accoutumé à l'inanition.

Ainsi l'accoutumance, qui est si facile pour les milieux toxiques, ne se fait pas pour les milieux pauvres.

J'ai aussi comparé le ferment ayant poussé successivement sur du lait dilué à $\frac{1}{2}$ au ferment ayant poussé successivement sur du lait non dilué, et j'ai retrouvé la même loi.

Soit 100 l'activité du ferment ayant poussé sur du lait normal; voici quelle a été l'activité du ferment ayant poussé sur du lait à $\frac{1}{2}$ (pendant 5 jours) :

	Lait normal.	Lait à $\frac{1}{2}$.	Lait à $\frac{1}{4}$.	Lait à $\frac{1}{8}$.
	95	86	97	103
	86	82	88	80
	77	86	66	81
	86	75	100	84
	76	74	105	74
Moyennes...	84	77	91	84

Ainsi, même dans le lait dilué seulement à $\frac{1}{2}$, le ferment ne s'est pas accoutumé à la dilution; et, ensemencé sur d'autres liqueurs lactées plus ou moins diluées, il pousse toujours moins bien que le ferment qui a poussé sur du lait normal.

Afin de mettre mieux en lumière cette non accoutumance du ferment lactique à un milieu pauvre, je donnerai quelques chiffres qui prouvent son extraordinaire accoutumance à un métal rare, au thallium (nitrate de thallium).

Par une série d'ensemencements successifs et progressifs, j'avais habitué le ferment à vivre dans une solution contenant $1^g,75$ de nitrate de thallium. Appelons A une solution lactée à $2^g,77$ de nitrate de thallium par litre; B, la même solution avec 2^g; C, avec $1^g,75$; D, avec $0^g,175$; E, avec $0^g,085$. Nous comparerons l'activité du ferment normal à celle du ferment habitué

au milieu E, et nous ferons égale à 100 l'activité du ferment normal ([1]).

On a eu alors successivement (pendant 16 jours consécutifs) :

Lait normal (dilué à $\frac{1}{2}$).	E.	D.	C.	B.	A.
33	110	116	450	+	400
43	138	124	360	900	300
32	116	144	480	830	+
71	106	+	+	+	+
58	103	100	+	+	+
42	166	205	+	+	+
48	150	148	280	+	+
57	93	99	450	230	+
55	105	120	+	+	+
26	118	88	+	+	+
26	107	188	400	+	+
27	54	36	240	720	+
20	110	75	+	+	+
49	128	126	+	+	+
43	90	139	+	+	+
66	102	114	685	+	+
Moy. 44	111	121			

Il résulte de cette expérience :

1° Que le ferment habitué au thallium pousse mal dans du lait normal (44 si la fermentation normale est égale à 100);

2° Que le ferment habitué pousse bien dans des laits contenant la forte proportion de 2g de nitrate de thallium par litre;

3° Que, même dans des liqueurs ne contenant que 0g,085 de nitrate de thallium par litre, l'accoutumance au thallium apparaît encore, puisque le ferment habitué donne dans ces liqueurs 111, au lieu de 100 que donne le ferment normal.

Si j'ai donné ici cette expérience, c'est pour montrer combien l'accoutumance aux milieux toxiques contraste avec la non accoutumance aux milieux pauvres.

De là se peut, en physiologie générale, conclure ceci, qui est important ([2]):

([1]) On a marqué de + les cas dans lesquels le ferment accoutumé avait poussé, plus ou moins activement, sur les laits contenant du nitrate de thallium, tandis que le ferment normal n'avait pas poussé du tout, ou à peine. (Rapport supérieur à 1000.)

([2]) Mais cependant qui ne s'applique jusqu'à présent qu'au ferment lactique.

Par la vie prolongée de générations successives sur un milieu toxique, l'espèce se transforme, et il se fait des races, des variétés, ayant des propriétés physiologiques spéciales.

Au contraire, par la vie prolongée de générations successives dans un milieu pauvre, l'espèce ne se modifie pas et le ferment qui a vécu dans des milieux dilués est toujours le même.

Autrement dit encore, *le ferment lactique s'habitue aux poisons : il ne s'habitue pas à l'inanition*.

M. **Charles Moureu**, en présentant un Mémoire sur « Les gaz rares des grisous », s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un Mémoire intitulé : *Les gaz rares des grisous*, que je viens de publier, en collaboration avec M. Adolphe Lepape, dans les *Annales des Mines* (¹). Cette brochure (²) comprend l'exposé complet des travaux que nous avons exécutés, au cours de ces dernières années, sur un sujet particulièrement intéressant pour la Physique du Globe, en raison de la nature si originale des cinq gaz considérés : hélium, néon, argon, krypton, xénon, et à cause, surtout, de l'étroite parenté de l'un d'eux, l'hélium, avec les corps radioactifs.

Après une Introduction où sont résumées à grands traits nos recherches sur les gaz thermaux, le Mémoire se divise en trois Chapitres :

Le premier, le plus long, est exclusivement consacré à la technique expérimentale. On y trouvera décrit, avec un grand luxe de détails, le procédé que nous avons mis en œuvre pour brûler, absolument à l'abri de l'air, des volumes relativement considérables de grisou (environ 20^l dans chaque cas), et préparer ainsi l'*azote brut* (azote + gaz rares), qui était ensuite examiné à la manière d'un « gaz spontané » de source thermale (³). Nous exposons ensuite les méthodes de détermination du radium et du thorium dans la houille. La dernière a été de notre part l'objet d'une étude toute spéciale.

Le second Chapitre a trait aux résultats de nos différentes mesures : résultats numériques relatifs à l'analyse des grisous et à la radioctivité des grisous et des houilles, débits divers, dont quelques-uns sont énormes (hélium).

(¹) Livraison de mai 1914.

(²) 104 pages in-8°, avec planches et figures.

(³) *Journ. de Chim. phys.*, t. XI, n° 1, p. 73.

Nous développons, dans le troisième Chapitre, une série de remarques sur la composition des grisous et des mélanges gazeux naturels analogues, ainsi que sur l'hélium des grisous et la radioactivité, et nous insistons longuement, en rapprochant le fait du fait analogue que nous avons antérieurement mis en évidence dans les gaz thermaux, sur la constance des rapports mutuels des gaz rares entre eux, hormis l'hélium, et avec l'azote, constance qui est attribuable, sans nul doute, à l'inertie chimique de ces gaz. De l'ensemble de nos observations nous concluons que tous les azotes bruts de la nature (azote brut de l'air, des gaz thermaux, des grisous, des gaz de pétrole, etc.) doivent avoir la même provenance et remonter à l'époque de la nébuleuse, où ils prirent leur cachet d'origine pour le garder intact jusqu'à nos jours.

M. **Pierre Duhem**, en faisant hommage à l'Académie du Tome II de son Ouvrage intitulé : *Le Système du Monde, Histoire des doctrines cosmologiques de Platon à Copernic*, adresse la lettre suivante :

Des six Chapitres que contient ce Volume, les cinq premiers ont pour objet d'achever la première Partie, l'étude de la *Cosmologie hellénique*.

La connaissance des *dimensions du Monde* est un problème qui a vivement sollicité l'attention des Anciens. Dès avant Aristote, ils possédaient une mesure de la circonférence de la Terre, mesure qu'Ératosthène devait rendre plus exacte. Mais pour connaître la distance des astres, ils furent longtemps réduits à user de considérations étranges sur l'harmonie des sphères. Aristarque de Samos donna enfin une méthode scientifique, encore que sujette à erreur dans l'application, pour déterminer la distance et la grandeur du Soleil et de la Lune; Hipparque et Ptolémée lui substituèrent une méthode peu différente fondée sur l'emploi des parallaxes.

Pour connaître les distances de la terre aux astres autres que la Lune et le Soleil, une hypothèse ingénieuse avait été proposée; elle consistait à supposer connue la distance de la Terre à la Lune, que les méthodes d'Aristarque, d'Hipparque et de Ptolémée avaient, en effet, donnée avec une assez grande exactitude, et à donner tout juste, à la sphère qui contenait chaque astre, l'épaisseur nécessaire pour qu'on y pût tracer les divers cercles considérés par l'*Almageste*. Cette méthode comportait un contrôle : elle redonnait, en effet, à la distance entre le Soleil et la Terre, la valeur, si défectueuse d'ailleurs, qu'avaient fournie les déterminations d'Aristarque,

d'Hipparque et de Ptolémée. Le détail de cette méthode et des résultats qu'elle fournissait ne nous est connu que par des auteurs arabes; mais divers témoignages nous assurent qu'elle avait été imaginée par les Grecs.

Entre *Physiciens et Astronomes*, un long débat s'éleva, d'abord chez les *Hellènes*, puis chez les *Sémites*. Il s'agissait de définir exactement la nature et la valeur des hypothèses astronomiques. Ces hypothèses ont-elles pour objet de nous renseigner sur la nature même des corps célestes, cas auquel elles se doivent autoriser de la Philosophie naturelle? Ne sont-elles que des artifices propres à *sauver les apparences* et à permettre le calcul des mouvements célestes, cas auquel elles ne sont justiciables que de l'accord entre ce calcul et l'observation? Cette querelle est, on le voit, bien voisine de celle qui s'est discutée de notre temps au sujet de la valeur des théories physiques. Il est piquant de remarquer que chacune des solutions proposées de nos jours avait déjà, dans le monde hellénique, ses partisans.

Parmi les théories astronomiques que proposaient, contre le système de l'*Almageste*, ceux qui voulaient emprunter leurs hypothèses à la Philosophie naturelle, on doit surtout citer celle qu'expose la *Théorie des planètes* d'Al Bitrogi (Alpétragius). Au Moyen Age et au temps de la Renaissance, ce système sera souvent opposé à celui de Ptolémée. Or le traité qui l'expose paraît n'être qu'un écrit grec démarqué par un Arabe. On en peut dire autant des *Neuf livres d'Astronomie* de Djéber ben Afflah. La Science grecque semble donc avoir possédé une école d'astronomes théoriciens, postérieurs à Ptolémée et adversaires de Ptolémée, dont des Arabes plagiaires nous ont seuls gardé les reliques.

La détermination de la loi qui régit *la précession des équinoxes* devait grandement préoccuper les astronomes jusqu'au temps de Copernic. Les Grecs et les Arabes s'en sont montrés fort soucieux. Hipparque et Ptolémée expliquaient le mouvement de précession des équinoxes par une lente rotation du ciel autour des pôles de l'écliptique. Mais certains astronomes grecs avaient déjà proposé de substituer un mouvement oscillatoire à cette rotation uniforme. Cette hypothèse de l'*accès* et du *recès* sollicita vivement l'attention des Arabes. Elle prit, chez eux, une forme ingénieuse dont Al Karkali se servit pour construire les *Tables de Tolède*, et que les auteurs des *Tables Alphonsines* combinèrent avec l'hypothèse d'Hipparque et de Ptolémée. On donne comme de Thâbit ben Kourrah un certain *Tractatus de motu octavæ sphæræ* où ce système est exposé. La discussion des témoignages arabes et juifs paraît indiquer que ce livre est plutôt d'Al Karkali.

La *théorie des marées* ne paraît guère avoir préoccupé les Grecs avant le

temps d'Alexandre. Mais Ératosthène avait déjà des idées exactes sur la relation qui unit le flux et le reflux de la mer au mouvement de la Lune, et le stoïcien Posidonius connaissait fort bien les diverses périodes diurne, mensuelle et annuelle de la marée.

Pour Posidonius comme pour toute l'Antiquité, la théorie des marées se rattachait aux principes de l'*Astrologie* dont elle donnait la preuve la plus manifeste. Il y a donc lieu d'examiner de près quels étaient ces principes et quelles en furent les conséquences. La loi rigoureuse que les mouvements des corps célestes étaient censés imposer aux choses d'ici-bas soulevait l'éternel conflit entre le déterminisme et le libre arbitre. D'autre part, l'extension des influences célestes à tous les changements du monde sublunaire établissait un pacte entre l'Astrologie et l'Alchimie; des croyances astrologiques, on est ainsi conduit à rapprocher les dogmes de l'Alchimie grecque, tels que les textes publiés par MM. Berthelot et Ruelle nous permettent de les connaître.

L'étude de l'*Astronomie du Moyen Age* doit former la seconde Partie de l'Ouvrage. De cette partie, le présent Volume ne contient qu'un seul Chapitre, celui qui en est comme l'introduction. Ce Chapitre est intitulé : *La Cosmologie des Pères de l'Église*.

Les Pères de l'Église ne se souciaient pas directement de la Physique. Mais le désir de défendre le Christianisme les conduisit à attaquer plusieurs doctrines essentielles des Physiques antiques; la théorie du temps, la croyance à la Grande Année, les doctrines astrologiques, la notion de matière première furent, de leur part et, en particulier, de la part de Saint Augustin, les objets de vives critiques et de tentatives hardies. Ainsi commença de s'ouvrir la brèche par laquelle, un jour, devait passer la Science moderne.

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Mesure du retrait, des efforts, de l'élasticité et de la résistance du béton dans les constructions en béton armé*. Note de M. **Considère**.

Mesure des flèches produites par les surcharges. — On appelle *flèche d'épreuve* l'abaissement qu'une voûte subit à la clé lorsqu'on lui impose la surcharge fixée par le cahier des charges. Elle dépend presque exclusivement de la *pression moyenne* que la poussée impose à la voûte et qui n'utilise qu'une petite part de sa résistance. Très faiblement influencée par les

efforts de flexion qui sont, en général, la cause principale de la fatigue des voûtes, la flèche d'épreuve ne donne aucune indication sur les maxima des efforts locaux, dont l'importance est très prépondérante au point de vue de la sécurité des constructions.

Mesure des déformations locales. — Plus utile que la mesure usuelle des flèches d'épreuve, celle des déformations ne jette cependant aucune lumière sur les valeurs absolues des *efforts totaux*. Pour tirer de la mesure des déformations la seule indication qu'elle puisse donner, c'est-à-dire les *variations des efforts*, il faudrait connaître les valeurs réelles des *coefficients d'élasticité* sur lesquelles on fait des hypothèses plus ou moins plausibles sans les mesurer.

Nouvelle application de la mesure des flèches à la détermination du retrait. — Dans une voûte qui repose sur des culées immobiles, les variations de sa longueur peuvent seules produire des variations notables de la flèche. Tant que le poids du pont reste le même, les variations de longueur de la voûte pendant un laps de temps trop court pour permettre un retrait notable ou une variation importante de l'état hygrométrique du béton, ne sauraient donc avoir d'autre cause que la variation de la température du béton.

Soient $\Delta\tau$ la différence des températures du béton constatées au moment de deux nivellements très rapprochés dans le temps, Δf la différence des flèches observées et K le coefficient de dilatation du béton armé, $m = \frac{K\Delta\tau}{\Delta f}$ est, pour la voûte étudiée, le rapport caractéristique des variations de sa longueur, *quelle qu'en soit la cause*, aux variations de flèche qu'elles produisent. On obtient ainsi directement ce rapport que, jusqu'à présent, on a déduit de calculs complexes dont les résultats sont incertains pour les ponts à tympans rigides plus ou moins ajourés. Ce rapport permet de déterminer très simplement la valeur du retrait.

A deux époques suffisamment éloignées pour que, dans l'intervalle, le retrait ait une valeur notable, on détermine par des nivellements de précision les hauteurs de repères placés à la clef de la voûte. Pour ces opérations, on choisit des temps couverts, à température peu variable, et l'on mesure, en différents points de la voûte, la température du béton.

Soient h et h' les niveaux constatés des repères, τ et τ' les températures moyennes du béton au moment des deux nivellements, la valeur du raccourcissement unitaire de la voûte qui s'est produit dans l'intervalle est

$$r = m\,(h - h') - K(\tau - \tau'),$$

r est le raccourcissement que, par suite du retrait, le béton a subi sous les pressions sensiblement constantes que lui imposait la poussée de la voûte; c'est ce raccourcissement qui produit les fatigues de flexion; il est donc inutile d'analyser l'influence que peut exercer sur sa valeur l'augmentation du coefficient d'élasticité survenue entre les deux nivellements qui tend à relever la voûte.

En commençant les nivellements aussitôt après le décintrement, en les répétant de manière à éliminer, dans les moyennes, les effets des variations alternatives d'humidité et en les continuant jusqu'au jour où la clé de voûte cessera de s'abaisser, on aura les éléments nécessaires pour construire la courbe du retrait postérieur au décintrement.

En ce qui concerne les effets du retrait des voûtes pendant leur séjour sur cintre, les nivellements de repères placés à la clé donneront des résultats moins précis mais très utiles néanmoins.

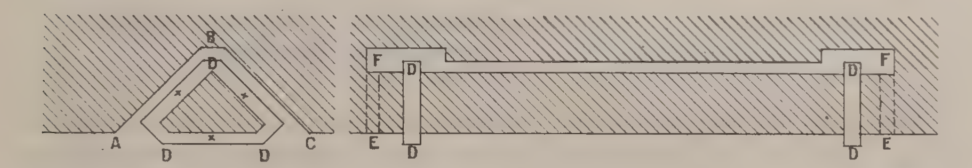
Quand on décintre une voûte, la poussée qui s'y produit provoque un raccourcissement du béton et un abaissement de la clé qui, tous deux, sont inversement proportionnels au coefficient d'élasticité de la voûte. On ne pourrait donc attribuer qu'aux effets du retrait entravé par le cintre, les différences que l'on constaterait entre la valeur réelle de l'abaissement produit par le décintrement et la valeur calculée en admettant que le coefficient d'élasticité du béton de la voûte soit égal à celui d'un béton armé identique dont le retrait n'aurait été entravé par aucune liaison extérieure. Pour déterminer ce coefficient d'élasticité normal, il suffit de soumettre à l'essai classique de compression des prismes témoins de béton armé comme la voûte et fabriqués en même temps que ses naissances, ses reins et sa clé, et dans des conditions absolument identiques.

Quoi qu'il en soit, les nivellements de la clé ne peuvent renseigner que sur l'une des causes de la fatigue des voûtes : le retrait. Pour atteindre le but que doivent viser les administrations et les constructeurs, c'est-à-dire pour déterminer les degrés de sécurité divers que présentent les constructions, il faut mesurer les *efforts totaux* qui s'y développent et les *résistances* des matériaux qui les supportent. Les essais usuels n'apprennent rien à cet égard, on l'a vu plus haut.

Nous allons indiquer une méthode de recherche de ces inconnues qui pourra certainement être perfectionnée et peut-être remplacée par d'autres. Ce que nous considérons comme capital et urgent, c'est la démonstration de l'insuffisance des essais dont on s'est contenté jusqu'ici et la définition du but qu'il faut viser.

Mesures des efforts totaux.

Par les procédés usités pour couper nettement les pierres dures, on fait dans la partie de la construction qu'on veut étudier, deux saignées AB et BC parallèles à la direction des efforts. On élargit ces saignées, aux extrémités, dans la mesure nécessaire pour la pose et le serrage de deux colliers DD dont chacun porte trois saillies destinées à servir de repères. Au moyen d'une règle métallique rigide terminée par deux becs dont l'un est muni d'un appareil micrométrique, on mesure les écartements des repères qui se correspondent deux à deux. Aux extrémités des saignées



longitudinales, on fait ensuite des saignées transversales EF qui achèvent de détacher le barreau.

Ainsi libéré des efforts (pressions, en général) qu'il subissait dans la construction, le barreau s'allonge.

Avec la même règle, on mesure immédiatement les écartements de ses repères.

L'augmentation unitaire de la longueur moyenne du barreau, calculée à l'aide des variations d'écartement des trois groupes de repères, est le quotient de la pression unitaire inconnue que le barreau subissait dans l'ouvrage, divisée par le coefficient d'élasticité.

Pour compléter les éléments nécessaires au calcul de cette pression unitaire, il ne reste qu'à mesurer le *coefficient d'élasticité* du barreau et l'essai classique de compression donne ce coefficient en même temps que la *résistance à l'écrasement*.

Le rapport de la résistance du barreau à la pression qu'il supportait en place est le critérium cherché : *la marge de sécurité* que l'ouvrage présente dans la région où était situé le barreau.

Il n'y a pas de voûtes où l'on ne puisse prélever sans danger quelques barreaux d'épreuves de $0^{m},50$ à $0^{m},80$ de longueur et de $0^{m},03$ à $0^{m},06$ d'épaisseur. En les découpant, on respectera facilement les frettes ainsi que les armatures principales auxquelles les barreaux seront parallèles. Quant aux faibles barres dirigées suivant les génératrices dont il n'est tenu aucun

compte dans les calculs de résistance, on pourra certainement en couper quelques-unes sans aucun inconvénient.

Dans les nouveaux ponts, on peut disposer les armatures de manière à faciliter le prélèvement des barreaux d'épreuve.

Assurément l'essai qui vient d'être décrit sera délicat et coûteux, mais cela n'a guère d'importance en regard des résultats qu'il doit donner. En effet, seule, la mesure des efforts totaux et des résistances peut faire connaître le mérite comparatif des divers types de ponts et donner des bases certaines au calcul des constructions en béton armé.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation des hydrates du sulfate de manganèse.* Note [1] de M. **R. de Forcrand.**

A la suite des recherches que j'ai faites récemment sur les hydrates du sulfate ferreux [2], j'ai entrepris une étude semblable sur le sulfate manganeux, avec l'intention de la pousser plus à fond, en raison de la complication des faits annoncés jusqu'ici au sujet de l'hydratation de ce sulfate.

Les Ouvrages classiques nous apprennent en effet qu'il existerait des hydrates à 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 molécules d'eau. Et lorsqu'on se reporte aux Mémoires des auteurs qui les ont décrits, on constate de grandes divergences et des affirmations dont plusieurs sont peu vraisemblables.

Sans doute, tout le monde est d'accord pour admettre que les hydrates les moins hydratés fournissent à 100° un sel qui a la composition du monohydrate, que tous ces composés donnent le sel anhydre à 280°-300°; que les dissolutions saturées à la température ordinaire fournissent, par évaporation lente, soit le tétrahydrate orthorhombique si l'on opère au-dessus de + 20° environ, soit le pentahydrate bioblique au-dessous de cette limite, soit l'heptahydrate clinorhombique au voisinage de 0°.

Mais beaucoup d'autres observations relatives aux hydrates à 2, 3 ou 6 H^2O ont été discutées et interprétées de diverses manières. L'existence même de ces trois hydrates est incertaine. Pour ma part, je n'ai pas pu reproduire l'hexahydrate, ni même sûrement le trihydrate, et il résulterait des recherches que je vais résumer qu'il existerait au moins deux sels anhydres, deux monohydrates, deux dihydrates.

---

[1] Reçue dans la séance du 8 juin 1914.

[2] *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 20.

C'est qu'en effet la préparation de ces composés et le passage de l'un à l'autre ne sont pas des phénomènes aussi simples qu'on serait tenté de le supposer.

D'abord, s'il est vrai que dans cette série, comme dans toutes les autres analogues, le nombre de molécules d'eau retenues par le sel qui cristallise par évaporation lente d'une dissolution saturée est en partie sous la dépendance de la température, les hydrates étant, en général, d'autant plus riches en eau que la température est plus basse, d'autres facteurs interviennent aussi dans une certaine mesure, par exemple la présence ou l'absence dans l'atmosphère de germes de cristaux de telle ou telle espèce. C'est ainsi que l'heptahydrate est d'abord très difficile à obtenir, même à 0°; mais lorsqu'on l'a préparé plusieurs fois, on peut le reproduire aisément jusqu'à + 18°, et si l'on a préparé plusieurs fois le tétrahydrate vers + 25°, on peut le reproduire même à 60° ou 70°. De pareils faits doivent se présenter dans des séries où la chaleur de fixation des molécules d'eau successives ne varie pas beaucoup; des causes secondaires peuvent alors provoquer la cristallisation dans des états d'hydratation différents. D'ailleurs l'étude, faite par Cottrel (¹) et par Richards et Froprie (²), de la solubilité de plusieurs de ces hydrates explique assez bien ces phénomènes.

En outre, les procédés de déshydratation et de passage d'un hydrate relativement riche en eau à un hydrate moins riche sont habituellement : l'emploi de l'alcool, de l'acide sulfurique, l'efflorescence à froid ou à chaud. Aucun d'eux n'est à l'abri de critiques; l'alcool ou l'acide sulfurique peuvent être retenus par le sel; l'efflorescence, même à froid, est irrégulière lorsque les fragments sont un peu gros; la chaleur peut modifier l'état de polymérisation.

Thomsen, qui a laissé de bons travaux sur la stabilité des hydrates des sulfates de ce groupe, ne paraît pas avoir évité complètement ces écueils. Ainsi il a publié pour la chaleur de dissolution de divers hydrates et du sel anhydre, à + 19° environ, les nombres suivants (³) :

		Cal
	SO^4Mn anhydre..........	+ 13,79
Hydrates à	$1H^2O$....................	+ 7,80
	$2H^2O$....................	+ 6,20
	$3H^2O$....................	+ 4,22
	$4H^2O$....................	+ 2,24
	$5H^2O$....................	+ 0,04

(¹) *J. of phys. Chem.*, t. IV, 1900, p. 651.

(²) *Amer. chem. J.*, t. XXVI, 1901, p. 77.

(³) THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen*, t. III, 1883, p. 143.

ce qui donnerait, pour les chaleurs de fixation des molécules d'eau liquide successives :

$$+5,97 \quad +1,62 \quad +1,98 \quad +1,98 \quad +2,20$$

La dernière molécule d'eau serait donc plus solidement attachée que les trois précédentes, et la seconde serait moins bien fixée que les trois suivantes, résultats évidemment inadmissibles; si la polymérisation n'intervient pas, les nombres ne peuvent être que décroissants dans l'ordre adopté.

Pour reprendre cette question, je me suis imposé d'abord de n'employer ni alcool, ni acide sulfurique, ni lavage à l'éther, et de procéder soit par cristallisation des dissolutions saturées ou sursaturées, soit par efflorescence (c'est-à-dire par dissociation). J'ai institué deux séries d'expériences : A et B, les unes à froid, les autres à chaud.

Série A (à froid). — J'ai d'abord préparé, en opérant vers 0°, l'heptahydrate déjà décrit par Regnault en 1841 et retrouvé en 1879 par M. A. Carnot [1] dans un échantillon américain de la mission Chaper (mallardite). Je reviendrai plus tard sur ses propriétés assez singulières.

Je n'ai pu obtenir l'hexahydrate.

Le penta et le tétrahydrate se trouvent dans le commerce. On obtient d'ailleurs souvent, lorsqu'on cherche à les reproduire, des hydrates intermédiaires, tels que $SO^4Mn + 4,5$ ou $4,67 H^2O$, qui sont sans doute des mélanges.

Mais je me suis surtout attaché à déshydrater progressivement le tétrahydrate par efflorescence, sans élever la température notablement.

Pour obtenir des résultats réguliers par cette méthode, on doit pulvériser d'abord très finement la matière initiale (ici $SO^4Mn + 4H^2O$), recueillir seulement ce qui passe au tamis de $0^{mm},5$, puis étaler cette poudre très fine sur un large verre de montre et la mélanger de temps en temps avec un fil de platine pour assurer l'homogénéité.

En fait, la substance s'effleurit à peine à froid sous cloche sèche (P^2O^5) à la pression ordinaire. Dans le vide, j'ai obtenu après les deux premières semaines un produit retenant sensiblement $2H^2O$; il avait perdu 1^{mol} d'eau chaque semaine. Je n'ai pas constaté d'arrêt ou de ralentissement correspondant à $3H^2O$. Il a fallu ensuite 3 semaines pour arriver à peu près à $1H^2O$ (en fait $1,08 H^2O$). Ce ralentissement dans la déshydratation paraît bien indiquer un dihydrate et un monohydrate.

Au delà l'efflorescence est sensiblement nulle dans ces conditions. Pour

---

(1) *Comptes rendus*, t. 88, 1879, p. 1268.

aller plus loin, j'ai enfermé le sel à 1,08 H^2O dans un appareil clos pouvant être chauffé pendant longtemps à + 45° et soudé à un ballon contenant P^2O^5 et refroidi à — 90°.

J'ai constaté d'abord une perte assez rapide de 0,08 H^2O. Puis la perte du poids est beaucoup plus lente. Au bout de 2 semaines le produit contenait 0,67 H^2O; après une autre quinzaine je trouvai 0,609 H^2O, et cette composition fut vérifiée par l'analyse. De ce ralentissement, on peut conclure à l'existence d'un hydrate intermédiaire entre le monohydrate et le sel anhydre (peut-être à 0,67 H^2O ou à 0,50 H^2O).

Enfin je chauffai la matière, dans le même appareil, à + 75° et au bout de 10 jours, j'obtins $SO^4Mn + 0,51 H^2O$.

Série B (à chaud). — J'ai préparé un composé voisin du dihydrate par une méthode dérivée des expériences d'Etard, en partant d'une dissolution saturée à froid de $SO^4Mn + 4H^2O$, et la chauffant dans un ballon à 98° pendant qu'on activait l'évaporation par un courant d'air arrivant à la surface du liquide. On obtient ainsi un produit cristallin, rose clair, très adhérent au fond du ballon. Si l'expérience dure peu, la composition est voisine de $2H^2O$ (en fait 1,95 H^2O). Si elle se prolonge davantage on trouve 1,75 ou 1,51 H^2O, et même 1,28 H^2O. Il est probable que le dihydrate d'abord produit se déshydrate peu à peu au sein du liquide et tend vers le monohydrate.

D'autre part, j'ai réalisé l'expérience bien connue de la préparation du monohydrate à 100° par chauffage du tétrahydrate dans un courant d'air.

Enfin, j'ai obtenu maintes fois le sel anhydre par le même procédé, en chauffant à 280°-300°.

L'étude thermochimique de ces différents produits nous montrera qu'ils forment en réalité deux séries différentes d'hydrates isomères.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés du cyclopentadiène et de son dimère.* Note de MM. V. GRIGNARD et CH. COURTOT [1].

Nous avons déjà montré [2] que, dans l'indène et le fluorène, l'acidité du groupement CH^2 était suffisante pour permettre à chacun de ces hydrocar-

---

[1] Une partie des résultats contenus dans cette Note ont été présentés au Congrès de l'A.F.A.S., à Tunis, 1913.

[2] *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 272-1493; t. 154, 1912, p. 361; et *Congrès de l'A.F.A.S.* (Dijon), 1911, p. 189.

bures de donner un dérivé magnésien par double décomposition avec un magnésien ordinaire. Il était à prévoir que le cyclopentadiène, dans lequel le même enchaînement typique n'est pas alourdi par l'accolement d'un ou de deux noyaux benzéniques, présenterait à un plus haut degré encore la même propriété. C'est, en effet, ce qui a lieu.

Si l'on introduit dans la solution éthérée d'une molécule d'iodure de méthyl-magnésium ou de bromure d'éthyl-magnésium une molécule de cyclopentadiène (fraîchement préparé par dépolymérisation de son dimère), on constate, en maintenant à l'ébullition, qu'il se produit un dégagement gazeux régulier, dû à la réaction suivante :

$$C^5H^6 + CH^3MgI = CH^4 + C^5H^5MgI.$$

Cependant, au bout d'une douzaine d'heures, la réaction n'est pas complète et devient très lente. On obtient de meilleurs résultats en remplaçant, avant l'introduction du cyclopentadiène, une partie de l'éther par du toluène sec et en élevant la température vers 60°; la réaction est alors complète en 8 heures. Mais il est encore préférable d'ajouter, au lieu de toluène, de la ligroïne (60°-80°) bien sèche. Quoique le magnésien ne soit pas soluble dans la ligroïne qui dissout, au contraire, le cyclopentadiène, la réaction est beaucoup plus rapide que précédemment; elle est complète en trois heures, à 45°-50°. Le nouveau magnésien, soluble dans l'éther et dans le toluène, est insoluble dans la ligroïne et forme au-dessous d'elle une couche huileuse; mais si l'on agite fortement pendant le refroidissement (dans l'hydrogène sec), il précipite à l'état pulvérulent, sous une forme particulièrement favorable pour sa mise en œuvre.

Le magnésien du cyclopentadiène se prête aux réactions les plus diverses, mais la tendance bien connue de l'hydrocarbure à la dimérisation se manifeste encore chez ses dérivés immédiats, de sorte que, dans un certain nombre de cas, on ne réussit à isoler que des polymères qui doivent vraisemblablement, en général, être considérés comme des dérivés du dicyclopentadiène, bien que leur poids moléculaire n'ait pu être déterminé.

1° Ainsi, quand on fait réagir l'iode (I^2) sur la solution toluénique, suivant la méthode de Bodroux, on aboutit à une poudre noire, insoluble dans les dissolvants usuels et incristallisable. Le dosage de l'iode répond nettement à la formule C^5H^5I, mais nous sommes évidemment en présence d'un polymère. La portion huileuse qui l'accompagne se décompose explosivement quand on essaie de la distiller dans le vide.

2° Avec le brome, la réaction va plus loin, comme nous l'avons déjà observé dans le cas de l'indène. En opérant sur le bromomagnésien microcristallin, en suspension dans l'éther, en hydrolysant par une solution de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque (Klages), et en effectuant tous les traitements à basse température, on isole de beaux petits prismes

incolores, fusibles à 60° (de l'alcool méthylique) et de formule $C^5H^5Br^3$.

Ce tribromocyclopentène est d'ailleurs très peu stable; il ne tarde pas à jaunir, puis à se transformer en une poudre brun noirâtre qui est vraisemblablement le dimère, car on arrive directement à un produit semblable et de même composition en faisant réagir le brome sur la solution toluénique du magnésien. La réaction serait donc la suivante :

CH=CH, CH=CH, CHMgBr (cycle) + Br^4 = $MgBr^2$ + CH=CH, BrCH, CHBr, CHBr (cycle) → BrCH—CH—CH—CHBr, BrCH CH—CH CHBr, CHBr CHBr (dimère)

3° Dans l'espoir d'obtenir simplement le dérivé monobromé dont les aptitudes réactionnelles seraient considérables, nous avons essayé la méthode au bromure de cyanogène, indiquée par l'un de nous ([1]), et qui nous avait bien réussi dans le cas de l'indène. Nous n'avons pu isoler qu'une poudre noirâtre, mélange, sans doute, de polymères bromés et cyanés, insoluble dans les dissolvants et que nous n'avons pu purifier.

4° Le chlorure de cyanogène ([1]) nous a donné le dimère du nitrile sous forme d'une poudre brune que nous avons identifiée par saponification au moyen de la potasse alcoolique à 50 pour 100. Après 3 jours de chauffage, on obtient l'*acide dicyclopentadiène-dicarbonique* de Thiele ([2]),

CH—CH—CH—CH, CH CH—CH CH, CH—CN CH—CN → CH—CH—CH—CH, CH CH—CH CH, CH—CO^2H CH—CO^2H

5° Nous avons d'ailleurs préparé directement cet acide avec de bons rendements en faisant réagir le gaz carbonique sec sur notre magnésien, mais dans aucun cas nous n'avons réussi à isoler l'acide monomère, vraisemblablement trop instable.

6° Enfin, nous avons étudié l'action de quelques composés aldéhydiques ou cétoniques et nous n'avons plus constaté la tendance à la dimérisation qui était à peu près générale dans les cas précédents.

Ainsi, l'aldéhyde anisique ne nous a pas donné l'alcool correspondant, mais son produit de déshydratation, le *p-méthoxyphénylfulvène*, en cristaux rouges, fusibles à 70° (de l'alcool méthylique).

([1]) V. Grignard, *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 388.

([2]) *D. ch. Ges.*, 1901, p. 68.

De même, l'acétone conduit directement au *diméthylfulvène* de Thiele, liquide jaune, bouillant à 47° sous 11^{mm}.

$$\begin{array}{l}CH\ \ CH\\ \boxed{}\!\!>C=CH-C^6H^4-OCH^3\\ CH\ \ CH\end{array}\qquad \begin{array}{l}CH\ \ CH\\ \boxed{}\!\!>C=C<\begin{array}{l}CH^3\\ CH^3\end{array}\\ CH\ \ CH\end{array}$$

Au contraire, avec la benzophénone, nous avons obtenu un alcool qu'on peut appeler *diphénylfulvanol* et qui est le premier connu dans cette série. Il se présente en cristaux à peu près incolores, fusibles à 123°-124°; il est extrêmement oxydable et se résinifie complètement quand on essaie de le faire recristalliser dans un mélange d'éther et de ligroïne. L'acide chlorhydrique, le brome, le résinifient rapidement. Il se déshydrate spontanément, surtout à la lumière. On trouve, d'ailleurs, l'hydrocarbure correspondant à côté du fulvanol dans le produit de la réaction précédente; c'est le *diphénylfulvène* de Thiele (¹) qui cristallise en prismes rouge rubis, fusibles à 82°,

$$\begin{array}{l}CH\ \ CH\\ \boxed{}\!\!>CH-\overset{C^6H^5}{\underset{C^6H^5}{C}}(OH)\\ CH\ \ CH\end{array}\ \rightarrow\ \begin{array}{l}CH\ \ CH\\ \boxed{}\!\!>C=C<\begin{array}{l}C^6H^5\\ C^6H^5\end{array}\\ CH\ \ CH\end{array}$$

Ces recherches sont continuées.

HISTOLOGIE. — *Isochromaticité des grains de ségrégation mûrs des cellules connectives rhagiocrines et des formations collagènes figurées du tissu conjonctif*. Note de M. **J. Renaut**.

I. J'ai découvert et décrit en 1904 le dispositif caractéristique de l'activité sécrétoire du mode *rhagiocrine* dans les cellules connectives. Ces cellules élaborent, en leur cytoplasme, des grains de ségrégation particuliers. Ces grains occupent chacun une vacuole. Ils s'y développent et arrivent à maturité au sein du liquide vacuolaire, où ils puisent peu à peu et électivement leurs constituants : car, avant de se les incorporer, ils les y choisissent. Ce qui montre bien qu'il en est ainsi, c'est que certains colorants vitaux — tel, par exemple, le *rouge neutre* en solution isotonique — viennent directement s'accumuler dans les vacuoles et s'y concentrer sans du tout colorer les grains de la cellule vivante; tandis que d'autres, comme

(¹) *D. ch. Ges.*, 1900, p. 666.

le *violet dahlia*, passent d'emblée dans les grains et les teignent énergiquement dans les mêmes conditions. En d'autres termes, la paroi de la vacuole, bien que réalisant par rapport au plasma de la cellule un filtre électif, laisse passer, le cas échéant, des constituants du liquide vacuolaire, que n'admettent pas les grains, et, à côté de ceux-ci, d'autres constituants que ces mêmes grains admettent et fixent en eux. A ce dernier titre, on peut donc considérer les grains de ségrégation en voie de croissance et de maturation progressive, comme jouissant de la propriété que j'ai appelée avec Regaud *éclectosomique*.

Arrivé au point définitif de sa maturité en tant que grain, le grain pâlit, devient rapidement inconsistant et se dissout, exactement comme il arrive dans toute sécrétion glandulaire du mode rhagiocrine. Il ne passe jamais hors de la cellule à l'état figuré. Ici même, une question surgit forcément. A quelle fonctionnalité essentielle répond donc ici, dans une cellule connective quelconque, soit encore mobile, soit déjà fixée en place, un dispositif secrétoire d'ordre tellement élevé, qu'il soit cytologiquement superposable à celui d'une cellule pancréatique principale, par exemple? On se le demande d'autant plus, qu'alors que la cellule connective semble l'avoir perdu lorsqu'elle a vieilli, rien n'est plus facile que de l'y faire reparaître expérimentalement à coup sûr. Mais c'est ce à quoi jusqu'ici on n'a pu répondre, du moins catégoriquement.

II. En effet, s'il est vrai qu'on admet communément une relation de cause à effet entre l'activité des cellules connectives et l'apparition, toujours secondaire, des formations collagènes définitives de la trame conjonctive (faisceaux conjonctifs et lames pellucides), c'est toujours en vertu de considérations indirectes ou de faits méritant jusqu'ici confirmation. Et de tous ces faits invoqués, je n'en connais qu'un seul qui véritablement porte : celui-ci. Dans les tendons filiformes de la queue du Rat blanc, tant qu'on trouve des cellules connectives rhagiocrines, c'est-à-dire sécrétantes, entre les faisceaux conjonctifs, ceux-ci continuent de s'accroître en longueur et en diamètre; leurs fibrilles collagènes croissent en nombre. Par contre, chez un Rat de trois ans dont, comme tout le reste, les faisceaux tendineux ont depuis longtemps cessé de s'accroître, on ne trouve plus une seule cellule connective rhagiocrine dans les tendons filiformes; toutes y sont devenues quiescentes et n'ont plus ni vacuoles ni grains. La continuation de la croissance des faisceaux conjonctifs dépend donc ici exactement de celle de l'activité sécrétoire rhagiocrine des cellules connectives.

Mais ce fait demeure encore insuffisant. Ce qu'il met hors de doute, c'est, il est vrai, que tant qu'elles sécrètent des grains, les cellules connectives exercent, par rapport aux formations intercellulaires quelconques du tissu conjonctif, y compris les formations collagènes figurées, un rôle nourricier certain.

Cependant, on ne peut pas déduire de là que les cellules connectives en activité sécrétoire fournissent aux formations collagènes figurées un ou plusieurs éléments élaborés spécialement en vue de la production de celles-ci, autrement dit qui en soient des constituants spécifiques.

Pour qu'une telle déduction devînt légitime, il faudrait au moins démontrer qu'elles élaborent un de ces constituants, et qui même fût caractéristique ainsi que facilement identifiable. C'est la solution de ce problème, longtemps poursuivie par moi et mon collaborateur M. G. Dubreuil, qui fait l'objet de cette Note.

III. Lorsque, dans des conditions exactement déterminées, et qui sont identiques pour les deux, de fixation et de coloration, on voit en histologie deux formations telles qu'un grain de ségrégation en place dans sa cellule et une fibrille, une fibre ou une lame collagènes, se comporter exactement de la même façon, on peut d'abord présumer qu'elles pourraient bien renfermer des constituants identiques. Mais on ne sera sûr qu'il en est vraiment ainsi qu'à une seconde condition : c'est à savoir que cette manière exactement la même de se comporter se reproduise en présence d'une série de réactifs différents, mais dont chacun jouit, dans les conditions données, d'une électivité spécifique connue pour l'un des objets à comparer entre eux. On est dès lors autorisé à conclure que chacun des deux objets comparés renferme pour le moins un constituant identique. Ceci même n'est autre chose que l'application d'un principe que j'ai formulé depuis longtemps déjà, sous le nom de *principe des méthodes convergentes*. Nous l'avons appliqué ici à la solution du problème.

L'objet d'étude est l'épiploon du Lapin, fixé vivant de façon à conserver les grains de ségrégation des cellules connectives avec leur forme et leur volume exact [1]. Cet épiploon renferme des formations collagènes de tous les ordres dont on connaît parfaitement aujourd'hui les colorants spécifiques. Voici maintenant comment ces

---

[1] Fixation rapide au liquide de Lenhossek durant 15 à 20 secondes. Lavage rapide à l'eau (4 à 5 secondes). Mordançage dans le bichromate de potasse en solution aqueuse à 3 pour 100, 80^{vol}, formol 20^{vol}, durant 4 à 5 jours. Conservation jusqu'à l'emploi dans une solution aqueuse de bichromate de potasse à 3 pour 100.

colorants vont agir, d'une part sur les collagènes figurés, d'autre part sur les grains de ségrégation mûrs des cellules connectives en général et plus particulièrement sur ceux des cellules clasmatocytiformes, qui sont les plus développés et les plus constants.

A. *Hématéine, éosine, bleu pour micrographie* n° 2 (*colorant spécifique des collagènes*). — Beaucoup de grains rouges teints par l'éosine; des grains *bleus* teints par le bleu pour micrographie (colorant spécifique des collagènes; les collagènes figurés sont *bleus*).

B. *Méthode de Mallory* (*fuchsine, bleu d'aniline, orange*). — Grains très rouges par la fuchsine, quelques grains *bleus* par le bleu d'aniline (colorant spécifique des collagènes; quelques grains *cerclés de bleu* imparfaitement mûris; grains brunâtres, à peine colorés.

C. *Méthode de Curtis, hématéine picro-ponceau* (*teint spécifiquement les collagènes en rouge ponceau*). — Quelques grains *rouge ponceau* vif, d'autres incolores.

D. *Méthode de Van Gieson, hématéine, picrofuchsine* (*teint spécifiquement les collagènes en rouge*). — Quelques grains se teignent en *rouge*; d'autres restent rosés, d'autres incolores.

Dans ces quatre méthodes, les grains de ségrégation mûrs des cellules connectives rhagiocrines (toujours en petit nombre au milieu des autres qui, non parvenus à maturité, se teignent par les colorants dits *plasmatiques*), sont exactement saisis et teints tout comme le sont les formations collagènes figurées par les colorants spécifiques de celles-ci. Nous sommes de la sorte amenés à conclure que le constituant qui les rend spécifiquement ainsi colorables, leur est fourni par le jeu même de l'activité sécrétoire des cellules connectives, qui le jettent en substance fondamentale intercellulaire transformable.

PLIS CACHETÉS.

M. A. **Périgaud** demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 2 juin 1914 et inscrit sous le n° 8174.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une *Note relative à un procédé sérothérapique pouvant être essayé contre les cancers et contre d'autres maladies infectieuses.*

CORRESPONDANCE.

M. **Ch. Depéret**, au nom du Comité, invite l'Académie à se faire représenter, le 2 août prochain, à l'inauguration du monument élevé en l'honneur d'*Ampère*, à Poleymieux.

MM. **R. Jarry-Desloges**, **H. Lebesgue**, **Salet** adressent des remercîments pour les distinctions que l'Académie a accordées à leurs travaux.

M. **Coquidé** adresse un Rapport sur l'emploi qu'il a fait de la subvention qui lui a été accordée sur le *Fonds Bonaparte* en 1913.

M. le **Secrétaire perpétuel** présente à l'Académie la deuxième édition de l'Ouvrage intitulé : *Savants du jour*. Émile Picard, *biographie, bibliographie analytique des écrits*, par Ernest Lebon.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° A. Berget. *Les problèmes de l'atmosphère*. (Présenté par S. A. S. le Prince de Monaco.)

2° *Spongiaires provenant des campagnes scientifiques de la* Princesse-Alice *dans les mers du Nord* (1898-1899 — 1906-1907), par Émile Topsent. (Présenté par S. A. S. le Prince de Monaco.)

3° C. Sigaud. *La forme humaine : I. Sa signification*. (Présenté par M. Ch. Richet.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une généralisation des polynomes d'Hermite*. Note de M. **Angelesco**, présentée par M. P. Appell.

Certaines des propriétés fondamentales des polynomes $U_{m,n}$ et $V_{m,n}$ d'Hermite, ou des polynomes plus généraux que M. Appell (1) a rattachés

(1) *Comptes rendus*, t. 156, p. 1423 et 1582; *Rend. Circ. mat. Palermo*, t. XXXVI, p. 203-212. M. Kampé de Fériet étudie ces mêmes polynomes (*Comptes rendus*, t. 157, p. 912 et 1392).

à la théorie des potentiels, peuvent être étendues à des polynomes analogues dépendant d'un paramètre continu. Considérons, en effet, le développement

$$(1)\quad [(1-a_1x_1-a_2x_2-\ldots-a_sx_s)^2-(a_1^2+a_2^2+\ldots+a_s^2)(x_1^2+x_2^2+\ldots+x_s^2-1)]^\lambda$$
$$=\Sigma a_1^{m_1}a_2^{m_2}\ldots a_s^{m_s}\mathrm{U}_{m_1,m_2,\ldots,m_s}(x_1, x_2, \ldots, x_s, \lambda),$$

et désignons par $\mathcal{H}$ la quantité entre crochets. De l'identité

$$2\mathcal{H}-a_1\frac{d\mathcal{H}}{da_1}-a_2\frac{d\mathcal{H}}{da_2}-\ldots-a_s\frac{d\mathcal{H}}{da_s}=2(1-a_1x_1-a_2x_2-\ldots-a_sx_s),$$

on déduit le développement

$$(2)\quad (1-a_1x_1-a_2x_2-\ldots-a_sx_s)\mathcal{H}^{\lambda-1}$$
$$=\sum\frac{2\lambda-m_1-m_2-\ldots-m_s}{2\lambda}a_1^{m_1}a_2^{m_2}\ldots a_s^{m_s}\mathrm{U}_{m_1,m_2,\ldots,m_s}(x_1, x_2, \ldots, x_s, \lambda).$$

Nous avons aussi l'identité

$$(3)\quad (1-x_1^2-x_2^2-\ldots-x_s^2)^{-\lambda-\frac{1}{2}}\mathrm{D}_{a_1}(1-a_1x_1-\ldots-a_sx_s)\mathcal{H}^{\lambda-1}$$
$$=-\mathrm{D}_{x_1}(1-x_1^2-\ldots-x_s^2)^{\frac{1}{2}-\lambda}\mathcal{H}^{\lambda-1},$$

qui se vérifie facilement en la réduisant à cette autre

$$(1-a_1x_1-\ldots-a_sx_s)\frac{d\mathcal{H}}{da_1}+(1-x_1^2-\ldots-x_s^2)\frac{d\mathcal{H}}{dx_1}=-2x_1\mathcal{H}.$$

De l'identité (3) et des développements (1) et (2), nous déduisons la relation

$$(4)\quad (1-x_1^2-\ldots-x_s^2)^{-\lambda-\frac{1}{2}}\mathrm{U}_{m_1,\ldots,m_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda)$$
$$=\frac{2\lambda}{m_1(m_1+m_2+\ldots+m_s-2\lambda)}\mathrm{D}_{x_1}(1-x_1^2-\ldots-x_s^2)^{\frac{1}{2}-\lambda}$$
$$\times\mathrm{U}_{m_1-1,m_2,\ldots,m_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda-1);$$

nous aurons $s-1$ autres relations analogues, correspondantes aux variables $x_2, x_3, \ldots, x_s$. Démontrons, à l'aide de ces s relations, que l'on a

$$(5)\quad \mathrm{U}_{m_1,m_2,\ldots,m_s}(x_1,\ldots,x_s,\lambda)=\frac{1}{m_1!\ldots m_s!}\,\frac{2\lambda(2\lambda-1)\ldots(2\lambda-m_1-\ldots-m_s+1)}{(2\lambda-1)(2\lambda-3)\ldots(2\lambda-2m_1-\ldots-2m_s+1)}$$
$$\times(x_1^2+\ldots+x_s^2-1)^{\lambda+\frac{1}{2}}$$
$$\times\frac{d^{m_1+\ldots+m_s}(x_1^2+\ldots+x_s^2-1)^{m_1+\ldots+m_s-\lambda-\frac{1}{2}}}{dx_1^{m_1}\ldots dx_s^{m_s}}.$$

Ceci est immédiat, d'après les s relations, pour les s polynomes

$$U_{1,0,\ldots,0}(x_1, \ldots, x_s, \lambda), \quad U_{0,1,0,\ldots,0}(x_1, \ldots, x_s, \lambda), \quad \ldots, \quad U_{0,0,\ldots,1}(x_1, \ldots, x_s, \lambda).$$

En supposant la formule (5) vraie pour le polynome

$$U_{m_1, m_2, \ldots, m_s}(x_1, x_2, \ldots, x_s, \lambda),$$

on voit facilement, à l'aide des s relations, qu'elle subsiste pour les polynomes $U_{n_1, n_2, \ldots, n_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda)$, où $n_1, n_2, \ldots, n_s$ sont respectivement égaux aux $m_1, m_2, \ldots, m_s$ augmentés ou non d'une unité. La formule (5) est donc démontrée de proche en proche.

De la formule (5), nous déduisons l'égalité

$$(6) \qquad \int_{(s)} (1 - x_1^2 - \ldots - x_s^2)^{-\lambda - \frac{1}{2}} U_{m_1, m_2, \ldots, m_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda) \times U_{n_1, n_2, \ldots, n_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda)\, dx_1\, dx_2 \ldots dx_s = 0,$$

le domaine d'intégration étant $x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_s^2 \leqq 1$ et où $\lambda < \frac{1}{2}$ et $m_1 + m_2 + \ldots + m_s \neq p_1 + \ldots + p_s$. Les fonctions qu'on doit associer aux polynomes $U_{m_1, \ldots, m_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda)$ seront définies par le développement

$$(1 - 2a_1x_1 - 2a_2x_2 - \ldots - 2a_sx_s + a_1^2 + a_2^2 + \ldots + a_s^2)^{\lambda - \frac{s-1}{2}} = \Sigma\, a_1^{m_1} a_2^{m_2} \ldots a_s^{m_s} V_{m_1, \ldots, m_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda).$$

Pour démontrer que l'on a

$$(7) \qquad \int_{(s)} (1 - x_1^2 - \ldots - x_s^2)^{-\lambda - \frac{1}{2}} U_{m_1, \ldots, m_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda) \times V_{n_1, \ldots, n_s}(x_1, \ldots, x_2, \lambda)\, dx_1 \ldots dx_s = 0,$$

le domaine d'intégration étant $x_1^2 + \ldots + x_s^2 \leqq 1$, $\lambda < \frac{1}{2}$ et si l'on n'a pas en même temps $m_1 = n_1$, $m_2 = n_2$, $\ldots$, $m_s = n_s$, il suffit de voir que

$$\int_{(s)} (1 - x_1^2 - \ldots - x_s^2)^{-\lambda - \frac{1}{2}} U_{m_1, n_2, \ldots, m_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda) \times (1 - 2a_1x - \ldots - 2a_sx_s + a_1^2 + \ldots + a_s^2)^{\lambda - \frac{s-1}{2}} dx_1 \ldots dx_s = C a_1^{m_1} a_2^{m_2} \ldots a_s^{m_s},$$

intégration étendue au même domaine et où C est une constante.

Des égalités (6) et (7) on conclut

$$\int_{(s)} (1 - x_1^2 - \ldots - x_s^2)^{-\lambda - \frac{1}{2}} V_{m_1, \ldots, m_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda)\, V_{n_1, \ldots, n_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda)\, dx_1 \ldots dx_s = 0$$

pour le même domaine d'intégration et où $m_1 + \ldots + m_s \neq n_1 + \ldots + n_s$.

Si $\lambda = 0$ la fonction génératrice des polynomes $\frac{1}{\lambda}\mathrm{U}$ deviendra $\log \mathfrak{R}$ comme on le voit immédiatement en considérant la limite de $\frac{1}{\lambda}(1 - \mathrm{H}^{\lambda})$. On aura, de même, une fonction génératrice logarithmique pour les polynomes V.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Observations sur la Communication précédente*, par M. P. Appell.

Dans la Note précédente, M. Angelesco considère des polynomes à plusieurs variables qui sont, par rapport aux polynomes $\mathrm{U}^{(s)}_{m_1,\ldots,m_p}(x_1,\ldots,x_p)$, dont j'ai donné (¹) la définition et dont M. Kampé de Fériet a exposé succinctement quelques propriétés (²), ce que les polynomes $\mathrm{C}^{\nu}_{n}(x)$ de L. Gegenbauer (où ν est un paramètre quelconque) sont aux polynomes sphériques d'ordre supérieur, résultant du développement de $(1-2ax+a^2)^{-\frac{p}{2}}$, où p désigne un entier positif.

M. Kampé de Fériet a exposé la théorie des polynomes $\mathrm{U}^{(s)}_{m_1,\ldots,m_p}$, considérés comme un cas particulier des fonctions hypersphériques dans l'espace à $(p+s+1)$ dimensions, dans un Mémoire, actuellement déposé entre mes mains en vue d'une Thèse de Doctorat. Il a notamment eu l'occasion d'y démontrer la formule

$$\text{(I)}\qquad \mathrm{U}^{(s)}_{m_1,\ldots,m_p} = \frac{(s,\mu)}{\left(\frac{s+1}{2},\mu\right)}\,\frac{1}{2^{\mu}}\,\frac{(x_1^2+\ldots+x_p^2-1)^{\frac{1-s}{2}}}{(1,m_1)\ldots(1,m_p)} \times \frac{\partial^{\mu}}{\partial x_1^{m_1}\ldots\partial x_p^{m_p}}\left[(x_1^2+\ldots+x_p^2-1)^{\mu+\frac{s-1}{2}}\right],$$

qui coïncide avec la formule (5) de M. Angelesco, dans le cas où le paramètre quelconque λ prend la valeur $-\frac{s}{2}$ (s désignant un entier positif). Sa démonstration se base uniquement sur un lemme donné dans sa Note du 22 décembre 1913; M. Kampé de Fériet étudie d'abord une certaine série de Lagrange-Laplace :

$$\text{(II)}\qquad \Phi = \frac{1}{\mathrm{F}}\sum \frac{a_1^{m_1}\ldots a_p^{m_p}}{(1,m_1)\ldots(1,m_p)}\,\frac{\partial^{\mu}}{\partial x_1^{m_1}\ldots\partial x_p^{m_p}}[\varphi_1^{m_1}\ldots\varphi_p^{m_p}\mathrm{F}].$$

(¹) P. Appell, *Comptes rendus*, t. 156, p. 1582.

(²) J. Kampé de Fériet, *Comptes rendus*, t. 156, p. 912 et 1392.

Il recherche quelle doit être la forme de F, $\varphi_1, \ldots, \varphi_p$ pour que le terme général de Φ soit une fonction hypersphérique de degré μ; en prenant, en particulier,

$$\varphi_1 = \ldots = \varphi_p = \frac{x_1^2 + \ldots + x_p^2 - 1}{2} \quad \text{et} \quad F = (x_1^2 + \ldots + x_p^2 - 1)^{\frac{s-1}{2}},$$

de façon que la fonction Φ satisfasse à toutes les conditions du lemme cité ci-dessus, il obtient immédiatement son développement en série de polynomes $U^{(s)}_{m_1, \ldots, m_p}$; l'identification de ce développement et de la série (II) donne, sans calcul aucun, la formule (I).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la relation entre certaines méthodes pour la sommation d'une série divergente.* Note de M. **Charles-N. Moore**, présentée par M. J. Hadamard [1].

Dans un Mémoire de l'année 1908, M. de La Vallée-Poussin a proposé une méthode pour la sommation d'une série divergente [2], qui est d'une application très large. Par exemple, l'auteur lui-même a montré, dans le même Mémoire, que cette méthode peut s'appliquer à sommer non seulement la série de Fourier d'une fonction quelconque absolument intégrable, mais aussi toutes les séries dérivées de cette série.

Cette propriété conduit à supposer que le procédé de M. de La Vallée-Poussin doit servir à faire la sommation d'une série sommable (Ck) pour $k > 0$, c'est-à-dire sommable par les moyennes de Cesàro d'ordre quelconque. J'ai vérifié cette supposition, et l'objet de cette Note est d'indiquer de quelle façon on peut démontrer que le procédé de M. de La Vallée-Poussin est plus général que le procédé de Cesàro.

La démonstration repose sur un théorème qui est une légère modification d'un théorème [3] de M. T.-J. Bromwich. Ce théorème s'énonce de la façon suivante :

Considérons une série Σa_n *sommable* (Ck) *ayant la somme* S, *et une suite de fonctions* $f_1(x)$, $f_2(x)$, $f_3(x)$, ... *définies pour un ensemble* (x) *de*

---

(1) Note parvenue avant la publication de la Note antérieure de M. Gronwall, qui énonce le même résultat. J. H.

(2) Voir *Bulletin de la classe des Sciences de l'Académie royale de Belgique*, 1908, p. 233.

(3) Voir *Mathematische Annalen*, t. LXV, 1908, p. 359.

valeurs de x ayant au moins un point limite x_0 qui n'est pas un point de l'ensemble. Si ces fonctions sont telles que

$$\left.\begin{array}{lr}(\mathrm{A}) & \displaystyle\sum_{n=1}^{\infty} n^k |\Delta^{k+1} f_n(x)| < \mathrm{K} \\ (\mathrm{B}) & \displaystyle\lim_{n\to\infty} n^k f_n(x) = 0\end{array}\right\} (x),$$

$$(\mathrm{C}) \qquad \lim_{x\to x_0} f_n(x) = 1,$$

où K est une constante positive, la série $\Sigma a_n f_n(x)$ convergera (x), et nous aurons

$$\lim_{x\to x_0} \Sigma a_n f_n(x) = \mathrm{S}.$$

Il est aisé de voir que la suite des facteurs

$$1, \quad \frac{m}{m+1}, \quad \frac{m(m-1)}{(m+1)(m+2)}, \quad \frac{m(m-1)(m-2)}{(m+1)(m+2)(m+3)}, \quad \ldots,$$

par lesquels les termes successifs d'une série sont multipliés dans le procédé de M. de La Vallée-Poussin, sont des fonctions de m qui satisfont aux conditions (B) et (b) pour l'ensemble de valeurs $m = 1, 2, 3, \ldots$, et le point limite $+\infty$. Il n'est pas aussi évident que la condition (A) est remplie, et la preuve de ce fait soulève quelques difficultés.

La démonstration que le premier membre de l'inégalité (A) reste toujours fini peut être réduite à la preuve que l'intégrale

$$\int_0^1 \frac{\rho^2 |\mathrm{F}_{n+1}(n, n\rho)|}{(1-\rho^2)^{\frac{1}{2}}(1-\rho)^{n-n\rho}(1+\rho)^{n+n\rho}}\, d\rho,$$

où $\mathrm{F}_{n+1}(n, n\rho)$ est un polynome en n et en $n\rho$ qui est au plus de degré $(n+1)$ en $\sqrt{n}$ et $n\rho$, reste finie pour $n = 1, 2, 3, \ldots$. La quantité sous le signe $\int$ devient infinie avec n au voisinage de $\rho = \frac{1}{\sqrt{n}}$, mais, en partageant l'intervalle d'intégration en trois parties $\left(0, \frac{1}{\sqrt{n}}\right)$, $\left(\frac{1}{\sqrt{n}}, \frac{1}{\sqrt[4]{n}}\right)$, $\left(\frac{1}{\sqrt[4]{n}}, 1\right)$, on démontre successivement que chacune des trois intégrales qui en résultent reste finie.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une méthode directe du Calcul des variations.* Note de M. **Leonida Tonelli**, présentée par M. J. Hadamard.

1. La méthode tout à fait générale que nous nous proposons d'appliquer au cas particulier des extrémés de l'intégrale $I(y) = \int_a^b f(x,y,y')\,dx$ est une méthode directe. C'est la méthode entrevue par C. Arzelà (1897), que M. Hilbert (1900) suivit, en partie, dans ses travaux bien connus sur le problème de Dirichlet et que l'on emploie dans la théorie des fonctions continues usuelles pour démontrer l'existence des extrémés. Nous la transportons entièrement de l'Analyse ordinaire au Calcul des variations.

Nous établissons d'abord que, dans les conditions où nous nous plaçons, l'intégrale $I(y)$ est une fonction semi-continue inférieurement de la courbe $y = y(x)$. Puis nous choisissons une suite minimante $y_1(x)$, $y_2(x)$, ..., c'est-à-dire telle que $I[y_n(x)]$ tend, pour $n \to \infty$, vers la limite inférieure des valeurs de $I(y)$, et nous démontrons que cette suite admet, du moins, une fonction limite. Cette fonction limite minime, alors, l'intégrale I en vertu de la semi-continuité inférieure. Ainsi, l'existence du minimé de I est établie. Nous démontrons enfin (cela dans une autre Note qui paraîtra prochainement) que la fonction minimante satisfait (dans ses parties *intérieures* au champ considéré) à l'équation différentielle d'Euler, en nous appuyant sur la remarque que toute fonction absolument continue qui annule la variation première de l'intégrale $I(y)$ est une extrémale, si cette intégrale est *régulière*.

Notre méthode échappe à la critique adressée à la première des méthodes de M. Hilbert, c'est-à-dire que l'on n'y suppose plus à l'avance le problème résolu *im Kleinen* (suivant l'expression de M. Bolza). Elle a un champ d'application bien plus vaste que toute autre méthode directe et est, en même temps, plus conforme aux idées et aux nécessités du calcul fonctionnel.

2. Le problème que nous considérons a été étudié aussi par M. Hadamard [1] qui a donné une méthode élégante d'approximations successives ayant l'avantage d'être effectivement un procédé de calcul pour la solution. Cependant, comme il est bien naturel, cet avantage est aux dépens de la plus grande généralité des résultats.

---

(1) *Comptes rendus*, 1906, et *Mémoire sur le problème d'Analyse relatif à l'équilibre des plaques élastiques encastrées* (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, 1908).

Dans cette Note et dans une autre ultérieure nous énoncerons les propositions auxquelles nous sommes parvenus. Nos propositions comprennent et complètent celles de M. Hadamard, parce qu'elles atteignent le but même dans le cas où sa méthode rencontre des difficultés ou ne s'applique pas.

Nous faisons remarquer qu'on peut trouver quelques cas particuliers de nos résultats parmi des propositions très intéressantes dans le Mémoire de M. S. Bernstein (1), *Sur les équations du calcul des variations*, qui s'est placé à un point de vue tout à fait opposé au nôtre.

3. Soit $f(x, y, y')$ une fonction finie et continue avec ses dérivées partielles des deux premiers ordres dans tout le champ (A) :

$$(a \leqq x \leqq b, \quad -\infty < y < +\infty, \quad -\infty < y' < +\infty).$$

Soient, en outre, vérifiées les deux hypothèses suivantes :

I. $f_{y'^2} = \dfrac{\partial f^2}{\partial y'^2} \geqq 0$, pour tous les points du champ (A);

II. $f > -\mathrm{N}$, pour les mêmes points, et $f(x,y,y') > |y|^{1+\alpha} m(y')$, pour tous les points du champ partiel (A′) ($a \leqq x \leqq b$, $-\infty < y < +\infty$, $|y'| \geqq \mathrm{M}$), étant $\alpha > 0$ et $m(y)$ une fonction continue toujours *positive* (> 0) telle que $\lim\limits_{|y| \to \infty} |y|^{1+\alpha} m(y) = \infty$.

Les hypothèses précédentes étant vérifiées, parmi toutes les fonctions $y = y(x)$ absolument continues dans (a, b) satisfaisant aux conditions $y(a) = p_a$, $y(b) = p_b$, il en existe du moins une qui minime l'intégrale $\mathrm{I}(y) = \int_a^b f(x, y, y')\,dx$.

4. Soit (B) un champ du plan (xy) tel qu'il contienne tous ses points limites lesquels se trouvent à distance finie. *Le théorème précédent subsiste encore si l'on impose, en outre, aux fonctions $y = y(x)$ en question, la condition que les courbes qu'elles représentent doivent toujours appartenir au champ* (B).

5. Soient L et L′ deux courbes, ou, plus généralement, deux ensembles qui appartiennent au rectangle infini $a \leqq x \leqq b$, $-\infty < y < \infty$ et qui con-

(1) *Annales de l'École Norm. sup.*, 1912.

tiennent tous leurs points limites se trouvant à distance finie. En outre, L soit compris tout entier dans un champ borné. *L'existence du minimé pour l'intégrale* I *est encore assurée si, au lieu des conditions* $y(a)=p_a$, $y(b)=p_b$, *on exige que chaque courbe, dont l'équation est* $y=y(x)$, *ait une de ses limites dans l'ensemble* L *et l'autre dans* L'.

6. Soit C une classe de courbes $y=y(x)$ [avec $y(x)$ fonction absolument continue] telle que : 1° chaque courbe de la classe ait au moins une ordonnée inférieure en valeur absolue à un nombre fixe; 2° chaque courbe limite des courbes de la classe, qui est représentable par une équation de la forme $y=y(x)$, où $y(x)$ est encore une fonction absolument continue, appartienne elle aussi à la classe elle-même.

Parmi toutes les courbes de la classe C, *il y en a du moins une qui minime l'intégrale* $I(y)$.

On pourra prendre, par exemple, comme classe C celle des courbes $y=y(x)$, où la fonction absolument continue $y(x)$ satisfait aux conditions $y(a)=p_a$, $y(b)=p_b$,

$$\int_a^b M(x, y)\,dx + N(x, y)\,dy = \text{const.}$$

AÉRONAUTIQUE. — *Sur le mode de construction des dirigeables souples.* Note [1] de M. **Paul Renard**, présentée par M. L. Lecornu.

La permanence de la forme est une qualité essentielle d'un dirigeable. Deux systèmes sont employés pour l'obtenir : le système rigide et le système souple. Je ne parlerai que du dernier.

Dans ce système, on obtient la permanence de la forme en maintenant constamment un excès de pression du gaz intérieur, par rapport à l'air ambiant. Si cette permanence de la forme est obtenue au début d'une période d'ascension, elle reste assurée, sans qu'on ait à s'en préoccuper, pendant que le ballon monte ou qu'il reste stationnaire.

Il n'en est plus de même quand il redescend; la masse gazeuse a diminué pendant la montée; elle reste constante pendant la descente. Au début de celle-ci, l'excès de pression intérieure diminue, s'annule, puis devient

[1] Présentée à la séance du 8 juin 1914.

négatif, c'est-à-dire que le ballon devient flasque à sa partie inférieure. La permanence de la forme est alors compromise, et pour la maintenir il faut introduire du gaz dans le ballon. Comme, jusqu'à présent, on considère comme impraticable de produire du gaz dans la nacelle pour regonfler le ballon, on a recours à l'air atmosphérique, qu'on introduit dans le ballon au moyen d'un ventilateur. Pour éviter la formation d'un mélange détonant, cet air est introduit, non pas dans le ballon lui-même, mais dans une capacité séparée, qu'on appelle le *ballonnet à air*.

L'idée du ballonnet à air remonte à l'année 1784; elle est due au général Meusnier. Dans le projet d'aérostat dirigeable qu'il a étudié à cette époque, Meusnier enfermait le gaz dans une enveloppe imperméable, laquelle était contenue dans une autre enveloppe, que Meusnier appelait l'*enveloppe de force*. Ce dirigeable ne fut jamais construit, mais Meusnier en a laissé des plans détaillés.

En 1872, Dupuy de Lôme construisait le premier dirigeable à ballonnet, mais en adoptant le principe de Meusnier il modifia le mode de construction. Il se contenta de placer dans l'intérieur du ballon une cloison en étoffe, reproduisant identiquement la partie inférieure du ballon située au-dessous d'un plan horizontal déterminé et cousue à l'étoffe du ballon le long de la courbe d'intersection de ce plan avec la surface extérieure. Ce procédé avait l'avantage d'économiser une notable surface d'étoffe, puisqu'au lieu d'être double dans toute son étendue elle ne l'était que dans une portion très restreinte. Aussi, depuis lors, c'est d'après le système de Dupuy de Lôme, plus ou moins modifié, que tous les ballonnets à air de dirigeables souples ont été construits.

Avec ce système un ballon dirigeable comporte trois genres d'étoffe ayant un rôle différent :

A. Partie supérieure de l'enveloppe extérieure, séparant le gaz de l'air atmosphérique. Cette étoffe doit être à la fois imperméable et solide.

B. Partie inférieure de l'enveloppe extérieure, séparant l'air du ballonnet de l'air atmosphérique. Cette étoffe doit être solide, mais a besoin d'une imperméabilité très restreinte.

C. Cloison intérieure séparant le gaz du ballon de l'air du ballonnet. Cette étoffe doit être imperméable, mais n'a pas besoin d'une grande solidité, la différence de pression entre les deux fluides qu'elle sépare étant très faible.

Il est facile de se procurer les étoffes des catégories B et C; il n'en est pas de même de l'étoffe de la catégorie A. Il est, en effet, très difficile d'obtenir, au point de vue technique, une étoffe à la fois solide et imperméable

d'un poids limité, car c'est toujours la question de poids qui domine toutes les considérations en matière de constructions aéronautiques.

Ces difficultés augmentent avec les volumes et les vitesses des ballons. En effet, on sait que plus le diamètre d'une surface de révolution est considérable, plus la tension superficielle de la membrane qui la limite est grande pour une pression déterminée. D'autre part, l'excès de pression intérieure doit assurer la permanence de la forme et, à cet effet, cet excès de pression doit être supérieur à la pression aérodynamique à laquelle est soumise la face extérieure de l'étoffe; or, cette pression aérodynamique augmente comme le carré de la vitesse.

Depuis 10 ans, les volumes et les vitesses propres des dirigeables n'ont cessé de croître, et les tendances actuelles sont de les augmenter encore; aussi devient-il de plus en plus difficile de se procurer les étoffes de la catégorie A, c'est-à-dire à la fois solides et imperméables.

En construisant les ballonnets à air d'après le système de Meusnier, la catégorie A n'existe plus; l'enveloppe de force extérieure est une étoffe de type B, solide mais peu imperméable, et la poche à gaz une étoffe de type C, à laquelle on n'a à demander que de l'imperméabilité. En raison des accroissements constants de volume et de vitesse, je pense qu'il y aurait, pour les constructeurs de dirigeables souples, tout intérêt à adopter le procédé de Meusnier. C'est, paraît-il, ce qui a déjà été fait, en Italie, par l'ingénieur Forlanini, dont un dirigeable, qui vient d'être victime d'un accident, avait été construit suivant ce système, et avait donné d'excellents résultats. En suivant cet exemple, les constructeurs français ne feraient que revenir à notre plus ancienne tradition en la matière.

CHRONOMÉTRIE. — *Dispositif simple pour l'enregistrement des signaux horaires rythmés.* Note de M. **Jules Baillaud**, présentée par M. B. Baillaud.

La réception des signaux horaires rythmés envoyés par la Tour Eiffel à $23^h 30^m$ se fait actuellement dans les observatoires par deux méthodes : la méthode des coïncidences et une méthode indirecte d'enregistrement.

La méthode des coïncidences a toute la précision désirable; c'est la plus commode à employer lorsque les signaux sont convenablement reçus, et que les parasites ne viennent pas étouffer les battements au moment même d'une coïncidence.

La méthode d'enregistrement à laquelle je fais allusion n'est pas la méthode photographique qui, malgré sa très haute précision, n'est pas encore d'un usage fréquent; c'est l'enregistrement sur un chronographe d'une série auxiliaire de signaux rythmés qu'on rend synchrones aux signaux de T. S. F. Cette série auxiliaire est faite à la main par l'observateur qui écoute les signaux de T. S. F. On arrive assez facilement à s'assimiler le rythme de ces signaux et à donner des tops qui leur soient sensiblement simultanés. Cependant, la simultanéité laisse parfois à désirer, et l'équation personnelle qui existe entre la série des battements rythmés perçue à l'oreille et la série de tops faite à la main peut dépasser un dixième de seconde.

Dans le dispositif que je propose, la série de signaux auxiliaires, au lieu d'être faite à la main, est donnée par une pendule spéciale de même période que les signaux de T. S. F. L'observateur écoute en même temps les deux séries de signaux et fait coïncider leurs battements en déplaçant, dans le temps, la série de signaux auxiliaires. Lorsque les deux séries coïncident, il inscrit sur le chronographe la série auxiliaire. Cette inscription équivaut alors à celle des signaux de T. S. F.

Le principe d'utiliser une série auxiliaire de signaux rythmés qu'on peut déplacer dans le temps pour la faire coïncider avec la série qu'on observe est dû à M. Lippmann.

M. Guillet a montré que la précision qu'on peut obtenir par cette méthode avec l'appareil qu'il a réalisé dépasse le $\frac{1}{500}$ de seconde.

L'appareil très simple que je propose, et dont j'ai étudié le fonctionnement avec le concours amical de M. F. Croze, comprend essentiellement un pendule très lourd P_1 battant la demi-seconde et dont la pointe à un certain moment de sa course rompt un circuit électrique en butant contre une lame à ressort L_1 très légère. L'observateur peut déplacer la lame dans le plan d'oscillation du pendule, et ainsi avancer ou reculer l'instant de la rupture du circuit par rapport à celui du passage du pendule dans la verticale. La rupture du circuit s'inscrit sur le chronographe et s'entend dans le téléphone récepteur des signaux de T. S. F.

Le déplacement de la lame ne permet de décaler les battements fournis par l'appareil que d'une demi-seconde au maximum; encore convient-il de la déplacer le moins possible pour que sa réaction sur le pendule conserve sensiblement la même valeur. Il faut donc lancer le pendule de telle façon que les battements coïncident presque avec les signaux qu'on observe pour n'avoir qu'une très faible correction à réaliser par le jeu de la lame. Voici comment la chose est disposée.

Le pendule P_1 est maintenu par un électro-aimant F_1 dans une position qui correspond à celle de son amplitude maxima dans sa marche nor-

male et qui précède de trois quarts d'oscillation complète le moment où il vient rompre le circuit du chronographe. Un pendule auxiliaire P_2 de même période que P_1 peut rompre le circuit de l'électro-aimant E_1 en butant contre une lame à ressort L_2 réglable comme L_1. Un électro-aimant E_2 maintient P_2 dans sa position d'amplitude maxima qui précède d'un quart d'oscillation le moment de la rupture du circuit de E_1.

L'observateur écoute les signaux cadencés de T. S. F., s'assimile leur rythme comme dans la méthode indirecte d'enregistrement que j'ai rappelée plus haut, et rompt, au moment d'un des battements, le circuit de E_2. Un quart de seconde après, P_2 rompt le circuit de E_1; trois quarts de seconde après, donc une seconde après, le top P_1 envoie le premier battement de la série auxiliaire. L'écart entre cette série de battements et celle des signaux de T. S. F. ne provient donc que de l'équation personnelle signalée plus haut; il est assez faible pour qu'on puisse le faire disparaître par un faible déplacement de la lame L_1. Au besoin, si l'équation personnelle de l'observateur était trop forte, il pourrait diminuer son influence en réglant convenablement L_2.

Les expériences que j'ai effectuées avec l'aide de M. Croze ont consisté à comparer deux pendules de l'observatoire, d'une part directement avec l'aide du chronographe, et d'autre part indirectement en remplaçant les battements de l'une d'elles par ceux de ce comparateur. Les deux procédés ont donné le même résultat au degré de précision des relevés des bandes du chronographe. L'enregistrement à la main entraînait des erreurs dépassant le dixième de seconde.

PHOTOGRAPHIE. — *Sur une réaction colorée présentée par l'hydroquinone à l'état solide.* Note de M. **Maldiney**, présentée par M. G. Lippmann.

Dans le cours de recherches sur les révélateurs photographiques, j'ai été conduit à observer des réactions colorées curieuses, présentées par ces corps à l'état solide.

J'ai l'honneur de communiquer aujourd'hui à l'Académie une partie des résultats obtenus.

Si l'on mélange quelques parcelles de carbonate de potasse avec quelques cristaux d'hydroquinone, on voit immédiatement se produire une coloration d'un beau bleu pâle qui se fonce de plus en plus en devenant bleu azur,

indigo, puis bleu de Prusse. Au bout de quelques minutes, la surface du produit obtenu présente des reflets métalliques de couleur vert doré, tandis que par transparence on voit une belle couleur bleue. Cette réaction colorée est extrêmement sensible et caractéristique.

Il suffit de déposer, sur une soucoupe ou sur un verre de montre, une quantité très petite de carbonate de potasse, puis d'hydroquinone, pour qu'en les mélangeant à l'aide d'une baguette de verre la couleur bleue apparaisse immédiatement. De même, en frottant sur papier blanc, au même endroit, les deux extrémités d'un agitateur ayant touché des cristaux d'hydroquinone d'une part, et du carbonate de potasse d'autre part, il y apparaît une coloration bleue.

En se servant de carbonate de potasse déliquescent, le mélange se fait mieux et la réaction se fait plus rapidement. Avec le carbonate de soude, l'hydroquinone n'a donné qu'une coloration gris mauve au bout de plusieurs minutes de trituration.

Le carbonate d'ammoniaque, ainsi que celui de lithine, n'ont donné aucune coloration.

On sait que l'hydroquinone prend une forte coloration brune par oxydation normale en présence des alcalis et par l'oxygène de l'air. Le produit bleu obtenu par le mélange d'hydroquinone et de carbonate de potasse devient brun noir au bout de quelques heures d'exposition à l'air; c'est probablement un degré d'oxydation faible de l'hydroquinone. Nous allons en poursuivre l'étude. Pour le moment nous nous bornerons à signaler les propriétés suivantes :

L'eau détruit immédiatement la couleur bleue; le produit se dissout en donnant un liquide jaune qui brunit petit à petit. Le liquide brun obtenu finalement, abandonné à l'air, donne par évaporation des cristaux bruns noirs disposés comme des feuilles de fougère. L'alcool, l'ammoniaque donnent le même résultat que l'eau.

L'éther affaiblit graduellement la couleur bleue et, au bout de quelques minutes, le produit est devenu blanc, mais ne s'est pas dissous.

Le chloroforme, la benzine n'ont montré aucune action. La chaleur produit aussi la décoloration.

J'ai étudié l'action des carbonates précités, sur une série de révélateurs photographiques. Aucun d'eux n'a donné la coloration bleue présentée par le contact de l'hydroquinone et du carbonate de potasse.

TÉLÉGRAPHIE. — *Dispositif pour étudier la puissance des oscillations captées dans une réception de télégraphie sans fil.* Note de M. **Paul Jégou**, présentée par M. Lippmann.

Lundi 8 juin, le Comité scientifique français de Télégraphie sans fil avait organisé, avec le concours du poste de la Tour Eiffel (poste émetteur), une journée complète d'expériences dans le but de se rendre bien compte des variations que subissent les oscillations dans leur propagation à chaque moment de la journée. A cet effet, différents observateurs, membres correspondants du Comité, placés à diverses distances dans le rayon d'action du poste, devaient étudier la variation de puissance des oscillations captées par l'antenne de leur poste récepteur.

Le dispositif spécial dont nous avons fait usage et qui nous a donné satisfaction, consiste à associer avec un circuit accordé un détecteur électrolytique *sans source électrique extérieure ni intérieure*, c'est-à-dire dont les deux électrodes (anode et cathode) sont en platine et plongent dans un électrolyte d'eau acidulée à 22° B. (eau distillée, acide sulfurique pur).

On sait que sous cette forme (Ferrié, *Comptes rendus*, 1905), le détecteur électrolytique est susceptible de déceler des ondes énergiques dans des écouteurs ou un galvanomètre directement relié à ses bornes.

Ce qui nous a conduit à adopter ce détecteur de sensibilité *très médiocre*, c'est sa parfaite et presque merveilleuse constance dans ses effets détectifs, comme des expériences préliminaires ont pu nous le révéler et comme il est facile de s'en rendre compte si l'on observe que le circuit révélateur est pour ainsi dire homogène et par conséquent ne peut donner lieu à aucun couple électrique local perturbateur. L'effet détecteur étant directement dû à l'action extérieure des ondes captées.

D'autre part, la faible distance qui sépare notre poste de Sablé de la Tour Eiffel (200^{km} environ) et le développement notable de notre antenne nous permettaient d'obtenir des effets assez intenses pour permettre l'utilisation de ce détecteur.

Pour apprécier et comparer la puissance des sons perçus dans les écouteurs, nous avons fait usage de notre bobine transformatrice spéciale (*Comptes rendus*, 15 juin 1908), à induit mobile par rapport à l'inducteur, ce qui permet de faire varier l'accouplement et ainsi de repérer sur une

règle graduée la position relative des deux bobines qui annule *sensiblement* toute perception des signaux.

Les avantages que nous avons reconnus à cette méthode de mesures pour *détecteur électrolytique homogène* et bobine *transformatrice* d'écoute à *accouplement variable* sont, il me semble, les suivants :

Du côté détecteur : 1° la parfaite constance de la sensibilité d'un récepteur facile à monter ; 2° grâce à la faible sensibilité du détecteur, les mesures ne sont gênées ni par les parasites ni par les émissions étrangères.

Du côté bobine transformatrice à accouplement variable : 1° indications plus vigoureuses que la méthode du shunt sur les écouteurs, parce qu'on modifie ainsi dans de notables proportions la résistance totale du circuit détecteur; 2° on peut toucher impunément aux écouteurs sans apporter de troubles au circuit local révélateur, puisque les écouteurs sont dans un circuit complètement isolé du circuit détecteur.

Il est, en effet, facile de constater les perturbations passagères qui occasionnent les contacts des mains ou du corps avec une partie quelconque du circuit détecteur.

Voici d'ailleurs les nombres que nous avons recueillis et qui donnent lieu à une courbe régulière, mettant en évidence l'action favorable de la nuit sur la propagation :

0h.	2h.	4h.	6h.	8h.	10h.	12h.
80	85	87	87	83	71	65
2h.	4h.	6h.	8h.	10h.	12h.	
pas de signaux	72	72	77	80	88	

PHYSIQUE. — *Sur l'analyse spectrale directe par les rayons secondaires des rayons de Röntgen.* Note de M. **Maurice de Broglie**, présentée par M. E. Bouty.

J'ai décrit, dans une Note précédente ([1]), une méthode qui permet de photographier les spectres des rayons de Röntgen secondaires, émis par une substance frappée elle-même par des rayons primaires; ces derniers provenant d'une ampoule ordinaire, munie de préférence d'une fenêtre transparente.

([1]) *Comptes rendus*, 25 mai 1914; *Soc. Phys.*, 5 juin 1914.

L'application de cette méthode s'est trouvée si commode et si féconde qu'on peut dire qu'elle constitue, dès à présent, un procédé d'analyse qui offre sur les autres un grand avantage, *lorsqu'il y a intérêt à ne manipuler en aucune façon la substance dont on veut connaître la composition.*

Les spectres de Röntgen de la plupart des éléments sont simples [1], au moins quand on s'en tient aux lignes principales ; la remarquable loi signalée par M. Moseley exprime la régularité avec laquelle le spectre se modifie en faisant varier progressivement le poids atomique. Si l'on peut donc, en exposant pendant quelques minutes un composé aux rayons primaires, obtenir le cliché d'un spectre secondaire où se reconnaissent les lignes des éléments composants, on aura réalisé un puissant et commode instrument d'analyse. C'est, avec quelques restrictions qui subsistent encore, le cas du procédé dont je parle. En effet, les lignes des éléments paraissent, en première approximation, ne dépendre aucunement des liaisons chimiques où l'élément se trouve engagé.

Les restrictions sont les suivantes : jusqu'à présent, les éléments dont le poids atomique est inférieur à 28 n'ont pas présenté de raies, probablement parce que celles-ci sont trop absorbables; pour les éléments dont le poids atomique est compris entre 30 et 50, les raies sont encore très absorbables et nécessitent des précautions spéciales pour être bien apparentes.

Mais, au delà, les résultats publiés par divers auteurs [2] (relativement aux rayons primaires des éléments employés comme anticathode) et surtout par M. Moseley, complétés par ceux qui suivent et que la méthode des rayons secondaires m'a permis d'atteindre, permettent déjà d'attribuer à chaque élément un caractère spectral nettement défini.

Les raies spectrales peuvent être obtenues avec des poses relativement courtes (quelques minutes à quelques dizaines de minutes, cela dépend de l'étendue de la région spectrale à explorer), en prenant comme source un composé de l'élément recherché, fonctionnant comme radiateur secondaire sous l'illumination des rayons X primaires (4 à 5 milliampères, anticathode de platine ou de tungstène).

Un dispositif commode pour l'arrangement du radiateur secondaire consiste à fixer une petite couche de matière, 1^{mm} d'épaisseur par exemple,

---

(1) Dans le cas du platine, du tungstène, les raies fortes sont assez nombreuses, mais la physionomie générale permet de reconnaître les spectres beaucoup plus facilement que dans la plupart des spectres lumineux.

(2) Bragg, de Broglie, Moseley, Herweg.

sur une lame de verre, et à la recouvrir d'un papier de soie du côté qu'on exposera.

Les spectres secondaires ainsi obtenus présentent, pour les corps dont les spectres primaires ont déjà été décrits, les mêmes raies qu'avec les éléments employés comme anticathode. Pour avoir des spectres très intenses et très détaillés, comme ceux que j'ai décrits pour le platine et le tungstène servant d'anticathode, il faudrait notablement augmenter le temps de pose et, l'expérience n'ayant pas encore été faite, il est impossible d'affirmer que les résultats seraient identiques dans tous les détails. Tels qu'ils sont, cependant, les spectres secondaires fournissent déjà des renseignements tout à fait précieux, comparables à ceux apportés par M. Moseley sur les spectres primaires; ils permettent même d'observer les spectres du deuxième ordre avec un analyseur aussi dispersif que le sel gemme.

Sans prétendre à une exactitude rigoureuse dans les déterminations angulaires, j'indiquerai parmi les résultats dus à la nouvelle méthode, les nombres suivants :

Élément.	État chimique.	N.	Angle de réflexion des raies sur le sel gemme.	
Arsenic.....	Sulfure	32 ou 33	12°,6 (forte)	11°,6 faible
Sélénium....	Métallique	34	11,6 (peut être double)	»
Brome......	Bromure de sodium	35	10,7 forte	9,5 faible
Rubidium...	Chlorure	37	9,6 forte	8,6 faible
Strontium...	Chlorure	38	8,9	8,1
Cadmium...	Métal	49	5,4	»
Iode........	Iodure de zinc	54	4,5	»
Tellure.....	»	53	4,7	»
Cæsium / Baryum ...	»	»	vers 4	»
Mercure....	Zinc amalgamé	80	12,9 (forte)	10,7
Thallium....	Métal	81	12,3 forte	10,5
Plomb......	Métal	82	12,05	10,0
Bismuth....	Métal	83	11,45	9,4
Thorium....	Oxyde	»	9,7	8,0
Uranium (1).	Oxyde noir	»	9,5	7,7

N est le rang des éléments dans la série de Mendeleef, relié au spectre de

(1) M. F.-A. Lindemann avait trouvé pour le spectre *primaire* de l'uranium, les résultats suivants : 9°30′, 7°54′, 7°29′ (méthode du cristal tournant).

haute fréquence par la formule de M. Moseley. Il paraît bien que l'accord entre cette formule et l'expérience soit suffisamment réalisé dans le cas des éléments précédents dont les spectres viennent d'être obtenus pour la première fois. (Pour le spectre du plomb, voir Sir E. Rutherford, *Phil. Mag.*, mai 1914.)

Comme exemple des applications de la méthode décrite, je peux encore citer la suivante : Sur la même plaque, dont chaque moitié était alternativement masquée par un écran, on a photographié le spectre secondaire de l'iodure de zinc et de l'acide tellureux. Le cliché montre nettement pour l'iodure de zinc les raies de l'iode et du zinc et pour l'acide tellureux une raie du tellure qui, se trouvant juxtaposée à la raie homologue de l'iode, indique que le tellure a un spectre légèrement plus doux que celui de l'iode; si l'on calcule par la formule de Moseley le rang de cet élément dans la classification périodique, on trouve donc qu'il doit venir *avant* l'iode, comme l'indiquent ses propriétés chimiques, et contrairement au sens de la différence des poids atomiques de ces deux corps.

PHYSIQUE. — *Sur la répartition de l'énergie dans les raies* D *du sodium.* Note de MM. **R. Ladenburg** et **F. Reiche**, transmise par M. G. Gouy.

Dans ses « recherches photométriques sur les flammes colorées », M. Gouy [1] a trouvé des lois remarquables d'après lesquelles l'éclat des raies étroites varie avec l'épaisseur et la densité de la vapeur. Ces lois sont d'accord avec les conséquences que les auteurs de la présente Note ont tirées [2] de la théorie électronique de la dispersion [3]. C'est pourquoi nous avons conclu que les coefficients d'émission et d'absorption de ces raies, spécialement des raies D du sodium, dépendent de la fréquence tout comme le coefficient d'extinction dans la théorie de la dispersion, au moins pour les vapeurs relativement denses. Pour les vapeurs très diluées, il y a une différence visible quoique petite entre les observations de M. Gouy et notre théorie.

Dans la figure ci-après, cette théorie [4] (courbe en trait plein) se trouve comparée

---

[1] *Comptes rendus*, t. 83, 1876, p. 269; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVIII, 1879, p. 5 à 101.

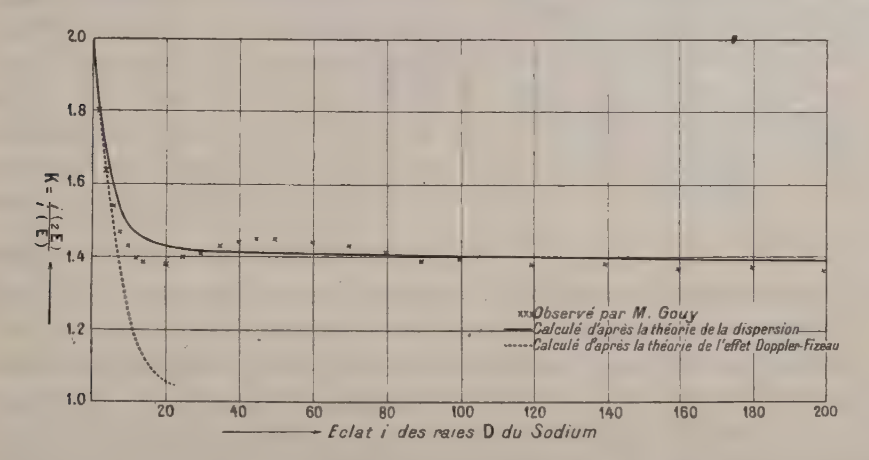
[2] *Comptes rendus*, t. 157, 1913, p. 279; *Ann. der Phys.*, 4e série, t. XLII, 1913, p. 181.

[3] Voir par exemple W. Voigt, *Magneto- u. Elektrooptik*, Leipzig, 1908.

[4] Voir nos Mémoires antérieurs.

aux expériences de M. Gouy (marquées par des croix). Elle donne le rapport $K = \frac{i(2E)}{i(E)}$ suivant lequel s'accroît l'éclat i de la raie D émise par la couche, quand l'épaisseur E est doublée, comme fonction de l'éclat de la raie. Les expériences montrent un minimum caractéristique et un petit maximum suivant, qui ne sont pas donnés par la courbe théorique.

Cette différence peut être expliquée, d'après notre opinion, en admet-



tant (¹) que l'effet Doppler se fait remarquer dans la répartition d'énergie des raies D avec des vapeurs diluées d'après la théorie de Rayleigh :

Cette théorie conduit à ce résultat que le coefficient d'émission ε_ν d'une raie étroite émise par une vapeur diluée, change avec la fréquence ν d'après la loi $e^{-a^2(\nu-\nu_0)^2}$, où a est déterminé par la vitesse moyenne des centres lumineux et ν_0 est leur fréquence de résonance. L'éclat de la raie est donc donné par l'intégrale

$$i = \int \varepsilon_\nu \, d\nu.$$

D'après le théorème de Kirchhoff on trouve pour $a(\nu)$, le coefficient d'absorption de la vapeur, la même fonction de la fréquence ν, et le rapport K, mesuré par M. Gouy, est donné par l'équation

$$K = 2 - \frac{\int a^2(\nu)\, d\nu}{\int a(\nu)\, d\nu}.$$

(¹) Voir W. Voigt, *Münchner Ak. Ber.*, 1912, p. 617. — F. Reiche, *Verh. d. d. phys. Ges.*, 1913, p. 3.

Dans la figure, la courbe ponctuée est trouvée en calculant les valeurs de K et de l'éclat i d'après la fonction de Rayleigh.

On voit comme l'influence de l'effet Doppler diminue d'abord les valeurs expérimentales par rapport à la théorie de dispersion, mais peu à peu les valeurs passent dans la courbe en trait plein de la théorie de dispersion [1].

Ce résultat correspond tout à fait aux conséquences qu'il faut tirer de la grandeur des deux coefficients caractéristiques à ces deux théories : la vitesse des centres lumineux et l'amortissement de leurs oscillations. D'après une nouvelle méthode, R. Ladenburg et H. Senftleben [2] ont mesuré le dernier coefficient et l'ont trouvé du même ordre que la théorie des chocs moléculaires [3] le propose. Il s'ensuit de cette valeur que la largeur des raies D avec des vapeurs très diluées serait à peu près seulement 0,03 Å, tandis que la vitesse des atomes de sodium, correspondante à une température de 2000° abs., exige une largeur de 0,08 Å à peu près, et c'est cette valeur qui a été trouvée par Buisson et Fabry [4].

Comme résumé nous concluons de toutes ces expériences que dans les vapeurs très diluées, les coefficients d'émission et d'absorption des raies D suivent en première approximation la fonction de Rayleigh ; mais en augmentant la densité des vapeurs, on trouve que la fonction de la théorie de dispersion concourt de plus en plus dans la répartition de l'énergie des raies D, pour prédominer enfin. Cela se fait parce que ce n'est pas la fonction de Rayleigh, mais seulement la fonction de la théorie de dispersion qui exige que les raies s'élargissent beaucoup [5] si l'on fait accroître l'épaisseur ou la densité des vapeurs, et cet élargissement a été constaté en effet par M. Gouy [6] pour les flammes chargées de sodium.

---

[1] Il reste seulement une petite différence pour les environs de $i = 50$.

[2] *Die Naturwissenschaften*, t. I, 1913, p. 913.

[3] Voir H.-A. Lorentz, *Amst. Proc.*, 1905.

[4] *Journ. de Phys.*, 5e série, t. II, 1912, p. 442.

[5] Voir F. Reiche, *loc. cit.*

[6] *Loc. cit.*, p. 76.

PHOTOCHIMIE. — *Sur les divers modes de photolyse de l'acide oxalique par les rayons ultraviolets de différentes longueurs d'onde.* Note de M. **Daniel Berthelot**, présentée par M. Émile Jungfleisch.

Dans des Notes précédentes (*Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 263; t. 157, 1913, p. 334), nous avons signalé les divers modes de décomposition de l'acide oxalique par la lumière ultraviolette.

Voici, sur le rôle de la longueur d'onde, quelques expériences faites selon notre technique habituelle : tubes à essais en quartz mince, remplis de solutions bien purgées d'air et placées sur la cuve à mercure, à l'abri du contact de l'air.

Action de l'ultraviolet initial ($\lambda > 0^{\mu},3$). — Des fragments d'acide oxalique solide et des solutions aqueuses ont été exposés trois mois au soleil d'été. Il n'y a eu ni dégagement de gaz, ni modification apparente, ni changement de titre des solutions.

Action de l'ultraviolet moyen et extrême sur l'acide oxalique solide. — Des fragments d'acide solide, soigneusement desséchés à 100°-110°, ont été exposés 12 heures à 20^{mm} de distance d'une lampe Heraeus de 110 volts. La température s'élevait à 90°-95°. On a recueilli $5^{cm^3},40$ de gaz, formé pour les $\frac{9}{10}$ d'anhydride carbonique, mélangé de faibles quantités d'oxyde de carbone et d'hydrogène (87 CO^2; 9,5 CO; 3,5 H^2); sur les parois du tube et entre les fragments de l'acide solide sont des gouttelettes fortement acides, à odeur piquante. Reprises par l'eau et distillées, elles ont été caractérisées comme acide formique.

Il y a donc eu dédoublement de l'acide oxalique en acide formique et anhydride carbonique :

$$\text{(I)} \qquad COOH - COOH = CO^2 + HCOOH.$$

Une faible partie seulement de l'acide formique a subi l'action ultérieure des rayons ultraviolets; c'est à cet effet secondaire que sont dus les quelques centièmes de gaz CO et H^2 observés.

Débuts de la photolyse de l'acide oxalique dissous dans le commencement de l'ultraviolet moyen (entre $\lambda = 0^{\mu},30$ et $\lambda = 0^{\mu},25$). — Le schéma (I) représente le mode typique de photolyse de l'acide oxalique. Mais, comme je l'ai déjà signalé (*Comptes rendus*, t. 152, p. 263), quand l'acide est à l'état

de solution aqueuse qui est plus favorable que l'état solide à l'action de la lumière dans la masse et à la diffusion des premiers corps formés, les produits secondaires sont plus abondants.

Ces produits proviennent de la photolyse de l'acide formique et varient suivant la longueur d'onde. Il y a grand intérêt à saisir le type de décomposition initial par les rayons de la plus grande longueur d'onde possible. Ce type répond au dédoublement de l'acide formique en oxyde de carbone et eau, ce qui est, comme l'a montré M. Berthelot, le début de la décomposition ménagée de l'acide formique par la chaleur en tube clos,

$$\text{(II)} \qquad HCOOH = CO + H^2O.$$

Ainsi 2^{cm^3} d'une solution aqueuse à 8 pour 100 d'acide oxalique placés dans un tube de quartz de 10^{mm} de diamètre, à 8^{mm} d'une forte lampe Heraeus à courant alternatif consommant $5^{amp},2$ sous 82 volts, après 90 heures d'exposition derrière une lamelle de verre mince de $0^{mm},14$ d'épaisseur qui laisse passer encore quelques raies très faiblement jusque vers $0^{\mu},25$, ont donné $0^{cm^3},84$ de gaz (90 CO^2; 10 CO). 2^{cm^3} d'une solution à 5 pour 100 ont donné dans les mêmes conditions $0^{cm^3},68$ de gaz (88 CO^2; 12 CO), 2^{cm^3} d'une solution à 2,5 pour 100 ont donné $0^{cm^3},45$ de gaz.

L'examen des liqueurs prouve qu'elles renferment de l'acide formique (en proportion d'autant plus grande que la solution initiale était plus diluée). Elles ne contiennent pas trace de formol.

Il résulte de là que la photolyse de l'acide oxalique a commencé suivant le schéma (I) et qu'une partie de l'acide formique dissous s'est décomposée dans le début de l'ultraviolet moyen suivant le schéma (II).

Photolyse de l'acide oxalique dissous dans l'ultraviolet moyen et extrême. — Quand on fait agir, pendant un temps suffisant, l'ultraviolet moyen et extrême, l'acide formique subit une décomposition plus profonde en hydrogène et anhydride carbonique, analogue à celle que M. Berthelot a signalée à la fin de la décomposition poussée de l'acide formique par la chaleur en tube clos

$$\text{(III)} \qquad HCOOH = CO^2 + H^2.$$

Deux tubes de quartz mince de 15^{mm} de diamètre contenant chacun 3^{cm^3} d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 8 pour 100 ont été exposés à 6^{mm} de la grosse lampe, sans écran, le premier pendant 1 heure 30 minutes, le second pendant 16 heures.

Le premier a donné $0^{cm^3},69$ de gaz ($62\ CO^2$; $28\ H^2$; $10\ CO$). Il s'est formé dans la liqueur un peu d'acide formique.

Le second a donné $1^{cm^3},68$ de gaz ($67\ CO^2$; $33\ H^2$; pas de CO). L'acide formique a disparu de la liqueur.

Ainsi, après irradiation de 1 heure 30 minutes, on a superposition des schémas (I), (II) et (III) et l'on trouve les trois gaz CO^2, CO et H^2. Mais après l'exposition prolongée de 16 heures, tout l'acide formique se trouve décomposé en CO^2 et H^2, l'état d'équilibre est atteint et la photolyse de l'acide oxalique donne exactement 2 volumes d'anhydride carbonique pour 2 volumes d'hydrogène :

$$\text{(IV)} \qquad COOH - COOH = 2CO^2 + H^2.$$

D'autres expériences suffisamment prolongées ou intensives ont donné de même les gaz CO^2 et H^2 sans CO. La proportion d'hydrogène est parfois inférieure à la moitié de l'anhydride carbonique : on reconnaît alors la présence de formol dans la liqueur.

En résumé, la photolyse de l'acide oxalique consiste en une scission primaire en anhydride carbonique et acide formique, puis en une décomposition secondaire de cet acide formique à l'état naissant par les rayons de grande longueur d'onde en oxyde de carbone et eau (type de décomposition pyrogénée ménagée) et par les rayons de courte longueur d'onde en anhydride carbonique et hydrogène (type de décomposition pyrogénée poussée ainsi que de décomposition électrolytique).

Ainsi se vérifie une fois de plus un point de vue sur lequel j'ai maintes fois insisté (*Revue générale des Sciences*, p. 328, 30 avril 1911; *Mémoires de la Société des Ingénieurs civils*, décembre 1911) que l'énergie radiante représente une énergie dégradée, comme l'énergie thermique, la fréquence vibratoire dans la première jouant le même rôle que la température dans la seconde.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les limites d'inflammabilité du grisou.* Note de M. F. LEPRINCE-RINGUET, présentée par M. H. Le Chatelier.

On appelle couramment *limite d'inflammabilité* la teneur pour 100 de gaz inflammable à partir de laquelle une inflammation se propage régulièrement de haut en bas dans un tube; il y a également une limite supé-

rieure au delà de laquelle l'inflammation ne se propage plus; on peut considérer aussi une propagation horizontale ou de bas en haut.

Je me suis proposé de déterminer les limites lorsque ces éléments, ainsi que la composition du gaz, varient.

Les expériences ont été effectuées en 1909-1910, sauf quelques vérifications complémentaires ultérieures.

Dosage du gaz combustible. — Le gaz employé a été pris soit à la station d'essais de Liévin, soit dans un soufflard de la veine Jeanne des mines de Lens. C'est du formène accompagné d'un excès d'azote, souvent aussi d'air et, éventuellement, d'un peu d'acide carbonique dont on le débarrasserait.

Le dosage en formène du gaz employé était déterminé à chaque fois par sa limite d'inflammabilité à l'éprouvette Lebreton : c'est un tube de 26^{mm} de diamètre à ouverture rétrécie de 14^{mm}; le mélange y est agité avec 60 pour 100 de son volume d'eau et l'inflammation provoquée par une ponce imbibée d'alcool méthylique placée à l'orifice. Les résultats de cet appareil ont été également contrôlés par l'eudiomètre et par le grisoumètre Le Chatelier à combustion par fil de platine incandescent.

Il importe ici d'éviter une confusion.

Toutes les prises de gaz dans une mine ou pour un dosage se font *en présence de la vapeur d'eau saturée*, de sorte que la composition absolue du gaz varie avec sa température au moment de l'essai, tandis que le gaz est en réalité défini par la proportion contenue dans la partie non condensable du mélange, qui constitue sa teneur relative.

L'eudiomètre fait connaître la teneur absolue.

Le grisoumètre à combustion devrait également donner la teneur absolue (à condition d'en rectifier la formule usuelle qui ne tient pas compte de la variation de la tension de vapeur au cours de l'expérience). De nombreuses séries comparatives ont été effectuées avec sept appareils installés aux mines de Liévin, par moi ou par les soins de cette Société. Elles ont établi que, pour obtenir des résultats sûrs, il importait d'éviter le rayonnement lumineux et d'assurer une température constante et basse du gaz par une circulation d'eau, interrompue d'ailleurs pendant les combustions.

Enfin, pour les dosages à l'appareil Lebreton, il y a à tenir compte de trois facteurs : la température, la teneur en vapeur d'eau et la solubilité des gaz dans l'eau d'agitation.

La composition elle-même du gaz soumis aux expériences en présence de

l'eau varie : non seulement il s'appauvrit en grisou, mais encore il s'enrichit en oxygène; ce phénomène est important lorsqu'on étudie la limite supérieure d'inflammabilité.

La limite absolue du grisou dans l'air peut s'écrire pour de petites variations de la température t et de la teneur centésimale φ en vapeur d'eau

$$n = n_0 - at + b\varphi.$$

$a = 0,0042$ (expériences de M. Taffenel entre 20° et 690°).

$b = 0,05$ environ d'après mes mesures lorsque φ varie entre 1 et 11 pour 100 et t de 0° à 49°.

Et la limite relative s'écrira

$$n' = n(1 + \varepsilon\sigma)\,\frac{100}{100 - \varphi},$$

ε étant la proportion d'eau d'agitation et σ le coefficient de solubilité du grisou dans l'eau, qui a pour expression à saturation

$$\sigma = 0,05 - 0,00083\,t.$$

On remarque que la limite d'inflammabilité relative du grisou saturé *passe par un minimum*, qui a lieu à la température de 0° lorsqu'il n'y a pas dissolution du gaz dans l'éprouvette, à la température de 11° lorsqu'il y a dissolution à saturation du gaz en présence de son volume d'eau.

Entre 0° et 20° l'écart n'excède pas 0,09 dans le premier cas et se réduit à 0,02 dans le second.

L'existence de ce minimum est la raison d'être de la précision des dosages par la méthode des limites d'inflammabilité.

Il résulte des vérifications comparatives effectuées sur un même mélange à l'eudiomètre et à l'éprouvette Lebreton que ce minimum correspond à $n' = 6,10$ à $6,20$ selon l'état de saturation, pratiquement 6,15, et que $n_0 = 5,91$.

Influence de la pression. — Une série d'essais comparatifs a été faite entre la station d'essais et l'étage de 600^{m} du siège n° 3 des mines de Liévin. La pression s'est élevée de 753^{mm} à 794^{mm}, la température est demeurée comprise entre 16° et 17°, la limite relative d'inflammabilité s'est élevée de 0,02 en moyenne, soit de l'ordre des erreurs expérimentales. La pression n'exerce donc pas d'influence appréciable sur la limite.

Influence du diamètre du tube. — En étudiant l'influence du diamètre du

tube sur la teneur limite de propagation, j'ai été amené à constater que la limite qui sert de base à la méthode d'analyse n'est autre que la limite de propagation relative au diamètre de l'orifice.

Si l'on facilite suffisamment l'inflammation initiale, par exemple en divisant le tube d'expérience en deux parties, dont l'inférieure contient le mélange expérimenté et la supérieure un mélange plus inflammable ou présente un diamètre plus grand, dans ces conditions les limites correspondent à une vitesse très faible de la flamme et l'on obtient les valeurs suivantes pour n_0 :

Diamètre en millimètres.	4.	5,15.	8,15.	27.	∞.
n_0......	Pas d'inflammation possible.	6,95	6,17	5,75	5,65

Ces résultats s'expliquent par l'action refroidissante des parois, c'est ainsi que le dernier a été extrapolé pour $d = \infty$.

L'influence de la température a été trouvée sensiblement indépendante du diamètre du tube.

Limite d'inflammation par le bas. — La limite de propagation de bas en haut est inférieure à la limite de haut en bas. On l'a déterminée avec le tube à deux mélanges en provoquant l'allumage de haut en bas dans un mélange suffisamment riche et renversant rapidement le tube au moment voulu. On a trouvé au tube de 27^{mm} :

De haut en bas..................	$n_0 = 5,76$
Horizontalement	5,56
De bas en haut..................	5,20

La limite supérieure a présenté un écart sensiblement égal de 0,50 entre les positions extrêmes.

L'abaissement observé tient à ce que dans ce cas les gaz brûlés tendent à rester en contact avec les gaz non brûlés et leur transmettent plus complètement la chaleur que dans le premier cas.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le poids atomique du plomb de la pechblende.* Note de M. O. **Hönigschmid** et M[lle] **St.-Horovitz**, présentée par M. Ch. Moureu.

Des théories récentes indiquent que le produit final de la désintégration dans la série uranium-radium, désigné sous le nom de *radium* G, doit être un

élément *isotopique* avec le plomb, c'est-à-dire inséparable par voie chimique de celui-ci, quoique possédant un poids atomique différent.

On passe de l'uranium au radium par le dégagement de trois particules α; et du radium au radium G par le dégagement de cinq particules. D'après les déterminations de l'un de nous, $U - Ra = 238,18 - 225,97 = 12,21$ (¹), ce qui donne, pour l'émission d'une particule α, un abaissement de 4,07. Le poids atomique du radium G doit donc être $225,97 - 5 \times 4,07 = 205,62$.

Comme la pechblende la plus pure, à 60 pour 100 de U^3O^8, contient aussi de 2 à 3 pour 100 de plomb, il est possible qu'une partie au moins de ce plomb soit du radium G; le poids atomique du plomb extrait de la pechblende doit être inférieur à celui du plomb ordinaire d'une quantité correspondante à sa teneur en radium G.

Du chlorure de plomb provenant des résidus de traitement de la pechblende pour la préparation des sels de radium, a été mis à notre disposition par l'Académie des Sciences de Vienne. Ce chlorure a été d'abord dissous par l'acétate d'ammonium, puis précipité à l'état de sulfate. Le sulfate, lavé, redissous dans l'acétate d'ammonium, a été transformé en sulfure, puis celui-ci en nitrate. Le nitrate a été soumis à des cristallisations par dissolution dans l'eau chaude et précipitation par l'acide azotique concentré, les petits cristaux étant essorés chaque fois par centrifugation dans un appareil en platine. Le nitrate purifié a été transformé de nouveau en chlorure et celui-ci soumis, de même, à des redissolutions dans une solution saturée de gaz chlorhydrique, effectuées dans des vases en silice, suivies de précipitation par l'eau. Enfin, le chlorure a été fractionné par de nouvelles cristallisations dans l'eau pure.

Le produit obtenu présentait toutes les garanties de pureté qu'on peut exiger d'un chlorure de plomb destiné à une détermination de poids atomique.

L'analyse de ce chlorure a été faite par les deux méthodes employées par Baxter pour la détermination du poids atomique actuellement admis pour le plomb, l'une exclusivement gravimétrique, l'autre fondée sur l'emploi du néphélomètre.

Les résultats obtenus ont été les suivants : dans une série de 6 expériences, où le poids de $PbCl^2$ a varié de $1^g,97691$ à $3^g,33164$, la détermination du rapport de $PbCl^2$ à $2AgCl$ a donné pour poids atomique du plomb des nombres variant de 206,719 à 206,749, dont la moyenne est 206,732. Une autre série de 3 expériences, où le poids de $PbCl^2$ a varié de $3^g,22459$ à $3^g,49447$, a donné, par la détermination directe du rapport de $PbCl^2$ à $2AgCl$, des poids atomiques variant de 206,730 à 206,748, dont la moyenne est 206,741.

La moyenne de ces deux moyennes donne, pour le poids atomique du

(¹) O. Hönigschmid, *Monatshefte f. Chemie*, t. XXXIV, 1913, p. 283; *Wiener akademischer Anzeiger*, Nr III, 22 janvier 1914.

plomb extrait de la pechblende, le nombre 206,736 inférieur de 0,4 au poids atomique du plomb ordinaire.

Il est possible qu'on puisse extraire d'une pechblende exempte de fragments isolés de blende, un plomb de poids atomique encore plus bas. Des recherches dans cette voie sont en cours d'exécution.

Les déterminations qui font l'objet du présent Mémoire ont été communiquées au Congrès de la *Bunsen Gesellschaft*, à Leipzig, le 23 mai 1914, et à la Société chimique allemande à Berlin. Elles confirment les indications de la théorie relative à l'existence d'éléments possédant des propriétés chimiques identiques avec un poids atomique différent.

Des résultats semblables ont été dernièrement communiqués à l'Académie par M. M. Curie (1). Ils sont d'accord avec les précédents.

CHIMIE. — *Réduction par l'hydrogène des oxydes de cuivre et de nickel en présence d'un déshydratant.* Note de M. E. **Berger**, transmise par M. G. Lemoine.

Pour comprendre les phénomènes de catalyse, l'étude des conditions de réduction par l'hydrogène des oxydes de cuivre et de nickel paraît nécessaire. Le dispositif de tubes Colson, déjà employé dans les recherches sur l'oxydation du cuivre (2), a servi à cette étude. Pourtant, l'hydrogène étant, dans la réaction, remplacé par un égal volume de vapeur d'eau, il fallait, pour mesurer l'hydrogène combiné, absorber l'eau produite à chaque instant, ce qui a été obtenu en plaçant dans le tube de la baryte anhydre.

On constate alors, pour les deux oxydes, un accroissement *très considérable* de la vitesse de réduction sur celle en milieu gazeux hydraté. Dans l'hydrogène maintenu anhydre, la vitesse est au moins centuple de celle observée dans le gaz primitivement sec, mais rapidement saturé d'eau à la température ambiante. Ce résultat paraît présenter un intérêt industriel, puisqu'il permet soit d'abréger la préparation fastidieuse des métaux actifs, soit d'augmenter leur activité en les préparant à plus basse température.

---

(1) M. Curie, *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 1676.

(2) *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 1502.

On a pu constater la réduction très nette de CuO à la température ordinaire; un échantillon de NiO a été *complètement* réduit en 70 heures à 182°.

MM. Sabatier et Espil [1], dans un Mémoire consacré à l'étude de la réduction de NiO dans un courant d'hydrogène, ont constaté l'influence accélératrice de la siccité préexistante du gaz envoyé sur l'oxyde; mais ce gaz devenait immédiatement humide par le fait de la réaction, ils n'ont pu voir l'augmentation considérable de vitesse signalée ici. L'influence de la vitesse du courant d'hydrogène (probablement sec) qu'ils ont observée s'explique par un entraînement plus rapide de l'eau formée.

Comme ces savants, je n'ai pas trouvé de point de réaction pour les réductions d'oxydes; elles paraissent se poursuivre à toute température.

Le coefficient de température est plus faible que pour l'oxydation du cuivre; pour CuO, la vitesse est 5,5 fois plus grande à 130° qu'à 100°; ce chiffre est sans doute illusoire et trop petit, la vitesse finie de diffusion de l'eau vers l'absorbant favorisant les vitesses faibles. Quant à la quasi-indépendance de la vitesse et de la pression, établie dans le cas de l'oxydation du cuivre, elle résulte ici de la continuité des courbes trouvées, obtenues en rechargeant d'hydrogène les tubes en cours d'expérience, ce qui faisait varier la pression dans de larges limites.

Contrairement au cas de l'oxydation du cuivre, où la couche d'oxyde ralentit la réaction, le métal réduit est perméable au gaz et l'on a pu suivre la réduction jusqu'à la fin. L'absorption se poursuit, même avec une vitesse finie, après que l'hydrogène correspondant à H^2 pour MO a été consommé. Du nickel complètement réduit a ainsi absorbé, actuellement, plus de $\frac{1}{3}$ d'atome supplémentaire (300 fois son volume) en 40 heures à 209°,5, et la vitesse reste constante. On cherchera à déterminer, lors de l'équilibre, si ce phénomène est d'ordre physique ou s'il peut être attribué à la formation d'un hydrure.

Marche de la réaction. — I. *Oxyde de cuivre*. — On a construit la courbe des volumes absorbés à 100° et 130° en fonction du temps par CuO précipité déshydraté vers 350°, les ordonnées étant les fractions du volume total nécessaire à la réduction. On constate, en général, un point d'inflexion dans le tiers inférieur de la courbe; sa position très variable d'une expérience à l'autre, son absence dans un cas, permettent de l'attribuer à un

(1) *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 668.

retard au départ, inertie chimique déjà constatée pour d'autres réactions, par exemple par M. Lemoine, pour la décomposition de H^2O^2, et peut-être due ici à une trace d'eau retenue par l'oxyde. En faisant abstraction de cette anomalie, la courbe est régulière; les résultats peuvent être bien représentés en faisant l'hypothèse simple que chaque grain élémentaire est réduit par la périphérie et que la vitesse est proportionnelle à la surface du noyau restant à réduire, ce qui donne :

$$\frac{dy}{dt} = v(1-y)^{\frac{2}{3}};$$

et en intégrant :

$$3(1-y)^{\frac{1}{3}} = 3 - vt.$$

C'est une cubique, à point d'inflexion à tangente horizontale pour $y = 1$ limitant la partie utile de la courbe et telle que le temps de réduction est triple de celui qui correspondrait à la vitesse initiale supposée constante. Dans la figure 1, les *points* sont obtenus par l'expérience et la courbe est la

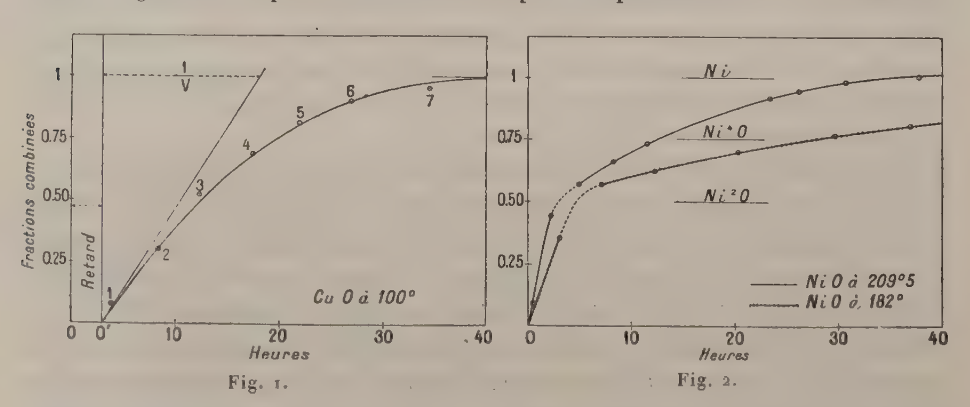


Fig. 1. Fig. 2.

cubique déterminée par les points 2 et 6. L'hypothèse précédente est une première approximation, peut-être grossière; la concordance observée permet au moins de conclure à une réduction de CuO à Cu, sans intermédiaire.

II. *Oxyde de nickel.* — L'existence d'un sous-oxyde, soupçonnée par les chimistes de catalyse, vient d'être affirmée par MM. Sabatier et Espil (*loc. cit.*) qui ont été « conduits à penser » que c'était Ni^4O.

Les courbes données (*fig.* 2) montrent qu'en milieu anhydre la réduction se fait en deux phases correspondant à des vitesses très différentes pour les points de part et d'autre de l'ordonnée 0,5, pour les ordonnées

voisines de 0,75 la continuité est parfaite. L'oxyde intermédiaire serait donc Ni^2O.

En opérant avec l'hydrate d'oxyde, au bout d'une heure à 209°,5 et un peu plus à 182°, sans qu'il y ait eu absorption sensible d'hydrogène, le changement de couleur du vert au noir se produit en une minute toujours sans absorption, puis la diminution de volume a lieu, si rapide au début, qu'on peut suivre à l'œil la montée du mercure. Il est curieux de constater que la déshydratation de $Ni(OH)^2$, insensible à 209°,5, demande plus de 30 heures à 238°, dans le vide de la trompe à mercure; l'hydrogène paraît être un catalyseur dans cette déshydratation.

Résumé. — La réduction des oxydes de cuivre et de nickel est très fortement accélérée quand on absorbe l'eau produite dans la réaction. L'allure de la réaction, continue pour l'oxyde de cuivre, montre dans le cas du nickel l'existence d'une étape intermédiaire, l'oxyde nickeleux Ni^2O.

Des recherches, avec le même dispositif, sont en cours sur la réduction d'autres oxydes, ceux de cobalt et de fer en particulier, et sur la détermination du rôle respectif de NiO, Ni^2O, Ni dans la catalyse hydrogénante.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'oxydation et la réduction du cuivre.* Note de M. **Jacques Joannis**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dans une précédente Note [1], j'ai étudié l'action d'un catalyseur chimiquement inactif (le kaolin) sur la combinaison du gaz tonnant $2H^2 + O^2$. Depuis cette époque, je poursuis des recherches sur différents catalyseurs chimiquement actifs. J'ai étudié, entre autres, l'action du cuivre : une Note récente de M. Ernest Berger, parue ici même [2] sur ce sujet, m'a incité à publier les résultats déjà obtenus dans cette voie.

L'appareil, tout en verre soudé, comportait un laboratoire cylindrique contenant le catalyseur; ce vase était placé à l'intérieur d'un thermostat (four électrique à résistance, muni d'un régulateur à mercure) et un tube de petit diamètre le faisait communiquer, par l'intermédiaire d'un robinet de Geissler, avec une chambre comportant un manomètre à mercure, et plusieurs robinets communiquant soit avec des réservoirs en verre contenant des gaz sous pression (gaz tonnant, H^2, O^2, etc.), soit avec une trompe à mercure munie d'une jauge de Mac Leod.

---

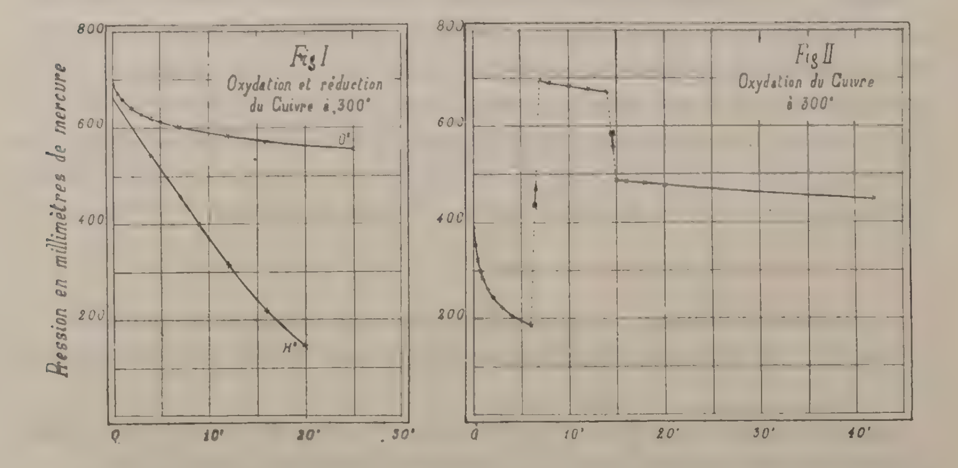
[1] *Comptes rendus*, t. 158, séance du 16 février 1914, p. 501.
[2] *Comptes rendus*, t. 158, séance du 25 mai 1914, p. 1502.

Le vide était fait au début dans tout l'appareil à $0^{mm},01$ près; le four était amené à l'équilibre de température (300°), puis le gaz H^2 ou O^2 mis en contact avec le cuivre préalablement oxydé ou réduit. On notait à la fois le temps et les pressions correspondantes.

Le volume et la température de l'appareil restant sensiblement constants, le volume combiné était proportionnel à la variation de pression. Cette méthode, avec un volume approprié d'appareil, est très sensible; elle permet d'observer le phénomène d'une façon continue et notamment le début de la réaction qui, au point de vue de la catalyse, est de la plus haute importance.

Cette méthode convient parfaitement pour l'oxydation où le volume du gaz combiné est à chaque instant le volume du gaz disparu.

Pour la réduction, il y a quelque incertitude : en effet, la combinaison a



lieu sans variation de volume et ce que l'on mesure, c'est non la quantité d'eau formée à chaque instant, mais bien la quantité d'eau condensée : or, la vitesse de condensation, si elle est assez faible, viendra troubler le phénomène.

Les expériences ont été faites à 300° sur du cuivre électrolytique en fil de 1^{mm} de diamètre : le poids du cuivre employé était de $15^{g},08$ et sa surface d'environ 70^{cm^2}. L'appareil, volume du cuivre déduit, renfermait à la température de l'expérience (17° environ et 300°) un volume gazeux de 13^{cm^3} environ, mesuré à 0° sous 760^{mm}. Une variation de pression de 1^{mm} correspond donc à une variation de volume de $0^{cm^3},017$ (à 0° sous 760^{mm}) et pour avoir une variation de 1^{cm^3} (à 0° sous 760^{mm}) il fallait une variation de pression de 58^{mm} environ.

J'ai fait différentes expériences de réduction sur le cuivre superficielle-

ment oxydé et d'oxydation sur le cuivre préalablement réduit, la quantité d'oxyde formé étant de l'ordre du centigramme. Pour cela j'introduisais le gaz (H^2 ou O^2 humides) dans tout l'appareil, chambre et vase laboratoire : cette opération demandait de 20 à 25 secondes, puis je notais le temps et les pressions. La différence entre la marche de l'oxydation et de la réduction est montrée dans la figure 1 où deux de ces courbes relatives l'une à la réduction, l'autre à l'oxydation sont tracées en portant en abscisses les temps en minutes et en ordonnées les pressions en millimètres de mercure. On voit que la vitesse de réduction $\frac{dp}{dt}$ est sensiblement constante pendant un grand intervalle de pression, alors que la vitesse d'oxydation varie constamment : cette vitesse très grande au début diminue très rapidement.

Cette diminution de vitesse pouvait être attribuée soit à la couche d'oxyde formée, ralentissant l'oxydation ultérieure, soit à l'influence de la diminution de pression. Pour mettre ces facteurs en évidence et pour étudier le début de la réaction j'ai fait l'expérience représentée sur la figure 2.

Le vide ayant été fait sur le cuivre réduit et le four étant en équilibre à 300°, j'ai fermé le robinet de communication entre le vase laboratoire et la chambre, puis ai rempli celle-ci d'O^2 humide. J'ai ouvert alors le robinet de communication et après 5 secondes, temps nécessaire à l'équilibre de pression, j'ai commencé à noter le temps et les pressions.

Ces mesures sont données dans le Tableau suivant ainsi que la valeur de la vitesse de réaction $\frac{dp}{dt}$ exprimée en millimètres par minute :

Temps.	Pressions.	Vitesse $\frac{dp}{dt}$.
m s	mm Hg	mm : minute
0.00	372	
0.15	332,5	162
0.30	302,5	120
0.45	280,5	88
1.00	264,5	64
1.30	241	47
2.00	224,5	33
3.00	200,5	24
4.00	183,5	17
6.00	162,5	10,5

A ce moment, j'ai introduit dans l'appareil une nouvelle quantité de O^2 pour voir si l'augmentation de pression allait augmenter la vitesse :

Temps.	Pressions.	Vitesse $\frac{dp}{dt}$.
m	mm Hg	mm : minute
7	681	
8	676,5	5,5
10	669	3,75
12	663	3,0
14	658	2,5

J'ai alors fait un vide partiel et amené la pression à 470^{mm}. La vitesse a continué à décroître : après 1 heure 21 minutes, la pression était de 398^{mm} et la vitesse d'environ 0,8; après 2 heures 23 minutes, la pression de 362^{mm} et la vitesse de 0,5.

Il résulte donc de ce qui précède que la pression n'a pas un rôle appréciable dans l'oxydation, mais que l'oxyde formé diminue considérablement la vitesse d'oxydation.

Dans la réduction, la pression semble ne pas avoir non plus d'influence; mais dans ce cas, par suite du rôle de la vitesse de condensation de la vapeur d'eau, il ne me paraît pas possible de conclure encore.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Bromuration du benzène et de ses homologues, action catalytique du manganèse.* Note de MM. **L. Gay**, **F. Ducelliez** et **A. Raynaud**, présentée par M. Haller.

I. Deux d'entre nous [1], en étudiant l'action, sur le manganèse, du brome dissous dans divers liquides organiques, ont constaté qu'à chaud le brome et le benzène, en présence du manganèse, réagissent l'un sur l'autre, tandis que le métal reste inattaqué.

Nous nous sommes proposé de rechercher si dans cette réaction chimique le métal agit comme catalyseur.

Si l'on chauffe au bain-marie un mélange de brome (20^{g}) et de benzène (9^{g},5) l'attaque commence vers 75° si l'on opère en présence de manganèse porphyrisé (0^{g},5), vers 90° dans le cas contraire. Après 2 heures et demie d'action, le liquide obtenu, traité par la soude, lavé et séché, donne par rectification :

---

(1) F. Ducelliez et A. Raynaud, *Bromuration du manganèse en milieu éthéré* (*Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 576).

Intervalle de distillation.	En présence de Mn.	Pas de Mn.
79°-82°	2g,15	7g,5
83-155	0,5	au-dessus de 83° : 2,5
155-158	1,9	

Si nous faisons les rapports du benzène récupéré au poids des produits passant au delà de 83°, on obtient :

$$\text{Première expérience}\ldots\ \frac{8}{9} \qquad \text{Deuxième expérience}\ldots\ \frac{10}{3}$$

Le pouvoir catalyseur du manganèse est donc net, *le métal n'est pas attaqué* (1).

Nous avons constaté d'autre part que $MnBr^2$ anhydre n'est pas catalyseur, le nickel et le cobalt le sont à peine (ils sont partiellement attaqués).

A la température ordinaire, l'action catalytique du manganèse a la même netteté. Deux mélanges, sensiblement équimoléculaires, de 18g de benzène et 12cm³ de brome sont maintenus à l'obscurité pendant 90 heures. Les liquides obtenus, traités comme précédemment, donnent :

	En présence de 3g de Mn.	Sans Mn.
81°-83°	1g	5g,6
83-155	0,3	0,4
155-158	16	7,8
Résidu cristalin (surtout $C^6H^4Br^2$ 1.4)	4	

II. La bromuration des homologues du benzène est facile et n'exige pas la présence d'un catalyseur. Si l'on mélange, à l'obscurité, du toluène (ou du xylène (2) et du brome secs dans les proportions équimoléculaires, il y a échauffement de la masse et production d'une réaction tumultueuse (3); on observe un abondant dégagement de vapeurs de brome ainsi que d'acide bromhydrique. Après 8 minutes de contact, le liquide est traité toujours comme précédemment : 23g de toluène et 12cm³ de brome nous ont donné :

(1) A condition d'éviter toute humidité.

(2) Mélange des trois isomères.

(3) La réaction a lieu immédiatement dans le cas du xylène, après un instant dans le cas du toluène.

	En présence de 1g de Mn.	Sans Mn.
110°-115°	1g,6	6g,6
115-178	0,9	1,15
178-185 ($C^6H^4BrCH^3$)	20,3	8,3

23g de xylène et 12cm³ de brome ont donné :

	En présence de 1g de Mn.	Sans Mn.
136°-145°	5g,45	8g,5
145-200	1	0,8
Résidu [surtout $C^6H^3Br(CH^3)^2$]	17,5	8,3

L'action catalytique du manganèse est donc encore très nette.

Il n'en est pas de même si l'on opère de la façon suivante :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube à brome, on introduit 185g de toluène (ou de xylène), puis, par petites portions, 96cm³ de brome. En opérant à l'abri de la lumière du jour, on n'observe à froid aucun dégagement gazeux (le brome étant dilué dans une assez grande masse de liquide, l'élévation consécutive de la température est faible). Si l'on plonge le ballon dans un bain-marie à 80° environ, une attaque vive se produit dans le cas du toluène (un bain-marie à 50° suffit dans le cas du xylène); on peut alors supprimer le bain-marie et entretenir la réaction par addition progressive du brome. On laisse ensuite la réaction se poursuivre, à l'abri de la lumière, pendant 12 heures environ.

Les liquides obtenus, traités comme il a été dit, ont donné :

		Avec 1g de Mn.	Sans Mn.
Toluène	110°-115°	24g,4	34g
	115-175	4,5	5
	175-185	222	200
	résidu	11	
Xylène	133-143	16,5	29
	143-200	13	4,5
	200-210	169	193
	résidu	19	22

L'action catalytique du manganèse est donc masquée : la réaction, accélérée au début, en présence de ce métal, se ralentit plus tôt. On n'a donc aucun avantage à employer de manganèse, pas plus d'ailleurs qu'en opérant à chaud, ainsi que nous l'ont montré une série d'opérations.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la thuyone et la thuyamenthone : passage direct de l'une à l'autre.* Note de M. **Marcel Godchot**, présentée par M. E. Jungfleisch.

Grâce aux travaux de Wallach, de Semmler, de Haller, la constitution de la thuyone paraît bien établie et peut se représenter par la formule (I).

$CH^3 - CH - CH^3$	$H^3C - CH - CH^3$	$H^3C - CH - CH^3$
C	CH	CH
$H^2C \quad CH^2$	$H^3C - C \quad CH^2$	$H^3C - HC \quad CH^2$
$HC \quad CO$	$H^3C - C \quad CO$	$H^3C - HC \quad CO$
$CH - CH^3$		
I. Thuyone.	II. Isothuyone.	III. Thuyamenthone.

On sait que cette cétone bicyclique, sous l'influence de l'acide sulfurique, peut être transposée en son isomère, l'isothuyone ([1]) (formule II). En réduisant cette cétone non saturée au moyen de l'alcool et du sodium, Wallach ([2]) a obtenu l'alcool secondaire saturé qu'il désigna sous le nom de *thuyamenthol*, lequel, par oxydation ultérieure, lui a fourni la cétone correspondante, la thuyamenthone (formule III). La présente Note a pour but d'indiquer un procédé très commode permettant de transformer directement la thuyone en thuyamenthone; il suffit en effet de soumettre la thuyone à l'action du nickel réduit et de l'hydrogène dans des conditions de température bien déterminées.

La thuyone, qui a servi à nos opérations, distillait à 199°-201° sous la pression ordinaire, avait pour densité $D_{15} = 0,9190$, comme indice de réfraction $n^D_{17} = 1,4546$ et comme pouvoir rotatoire $\alpha_D = -29°,54$. Soumise à l'action catalytique du nickel et de l'hydrogène, vers 175°-180°, cette cétone se transforme, avec un excellent rendement, en un autre produit cétonique, possédant une odeur agréable, toute différente de celle de la thuyone et rappelant surtout celle de la menthone. On constate, en outre, que le passage de la thuyone dans le tube à nickel produit une absorption de l'hydrogène. Après plusieurs distillations fractionnées, le composé obtenu bout vers 207°-209° sous la pression ordinaire; il a pour

([1]) Wallach, *An. Chem.*, t. 286, p. 101, et t. 323, p. 333.
([2]) Wallach, *An. Chem.*, t. 323, p. 353.

densité $D_{20} = 0,8844$ et pour indice de réfraction $n^{D}_{20} = 1,4526$. Ces constantes sont très voisines de celles indiquées par Wallach pour la thuyamenthone, obtenue par lui par oxydation du thuyamenthol. De plus, j'ai confirmé l'identité des deux produits de différentes manières :

1° J'ai préparé la semicarbazone de la cétone isolée par nous; après purification par cristallisation dans l'alcool ordinaire, ce composé fond à 178°-179°. (Wallach indique 179° pour point de fusion de la semicarbazone de la thuyamenthone.)

2° J'ai traité ensuite une partie de notre cétone par le réactif de Crismer et j'ai isolé du produit de la réaction l'oxime, bouillant à 126°-130° sous 10^{mm} et se solidifiant en partie par refroidissement; les cristaux, essorés et purifiés par cristallisation dans l'alcool méthylique, constituent de très beaux prismes, fusibles à 95°. (Wallach indique 95° pour l'oxime de la thuyamenthone.)

3° Enfin, pour confirmer d'une façon plus nette encore la transformation de la thuyone en thuyamenthone dans les circonstances indiquées plus haut, j'ai préparé de l'isothuyone par le procédé de Wallach, perfectionné par M. Haller [1], et j'ai soumis cette cétone à l'action du nickel et de l'hydrogène, à la température de 175°. L'isothuyone, dont je suis parti, bouillait à 229°-231°; après hydrogénation elle était transformée en un produit, bouillant vers 207°-209°, identique en tous points à celui obtenu directement en partant de la thuyone, car il m'a fourni une semicarbazone fusible à 178°-179° et une oxime fusible à 95°. L'identité est donc absolue.

En résumé, la thuyone, cétone bicyclique, en présence du nickel et de l'hydrogène, se transforme, vers 175°-180°, en un dérivé cyclopentanique vrai, la thuyamenthone (diméthyl-1.2-isopropyl-3-cyclopentane-one-5). Le noyau triméthylénique qui fait partie de la molécule thuyonique, n'étant pas stable dans les conditions énoncées plus haut, se rompt et l'on retombe sur le noyau cyclopentanique qui, lui, est d'une stabilité remarquable, confirmée par les nombreuses recherches effectuées par moi, en collaboration avec M. Tabourg, sur les dérivés du cyclopentane. Quant à l'instabilité du noyau triméthylénique dans la réaction de MM. Sabatier et Senderens, elle a déjà été mise en évidence par Willstætter et Kametaka, qui ont montré que le triméthylène, soumis à l'hydrogénation sur le nickel, au-dessus de 80°, et très rapidement à 180°, fixe une molécule d'hydrogène et se change en propane. Les faits que nous signalons ne sont donc qu'une conséquence de celui indiqué par ces chimistes.

Nous nous proposons d'étendre cette étude aux homologues de la thuyone, car nous pourrons obtenir ainsi toute une série de cétones, homologues de la cyclopentanone, difficiles ou impossibles à obtenir autrement.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 140, p. 1626.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Préparation synthétique d'un gaz de houille.* Note de M. **Léo Vignon**, présentée par M. A. Carnot.

On sait qu'il est possible de gazéifier la totalité du carbone de la houille ou du coke de houille par la préparation du gaz d'air (gaz de générateur, gaz pauvre) ou par celle du gaz d'eau.

Mais ces deux gaz présentent, par rapport au gaz de houille, de multiples inconvénients : ils sont très toxiques et n'ont qu'un pouvoir calorifique faible.

	Proportion théorique d'oxyde de carbone.	Pouvoir calorifique moyen par mètre cube.
	p. 100	cal cal
Gaz de houille.....	8	5000-52000
Gaz d'air..........	33	900- 1000
Gaz d'eau.........	50	2400- 2800

Je me suis proposé de préparer synthétiquement, par gazéification totale du carbone de la houille, un gaz combustible remplissant les conditions suivantes :

1° Teneur en oxyde de carbone aussi faible que possible, inférieure ou au plus égale à la teneur en oxyde de carbone du gaz de houille;

2° Pouvoir calorifique aussi élevé que possible, se rapprochant de celui du gaz de houille;

3° Composition analogue à celle du gaz de houille (hydrogène et carbures d'hydrogène).

J'ai pu obtenir ces résultats en résolvant d'abord un certain nombre de problèmes théoriques.

Recherches théoriques. — I. J'ai constaté que l'oxyde de carbone, en agissant sur la chaux, en présence de l'eau dans des conditions déterminées, se transformait en carbures d'hydrogène et acide carbonique (*Bull. Soc. chim. de France*, 4e série, t. IX, 1911, p. 18).

II. L'étude de l'action de la vapeur d'eau sur le carbone, en présence de la chaux, me permit de constater qu'on pouvait réaliser, entre 600° et 800°, les réactions :

$$C + CaO + 2(H^2O) = CO^3Ca + 2(H^2),$$
$$2(C) + CaO + 2(H^2O) = CO^3Ca + CH^4,$$
$$3(C) + CaO + 2(H^2O) = CO^3Ca + C^2H^4.$$

[*Action de la vapeur d'eau sur le carbone en présence de la chaux* (*Comptes rendus*, 27 mars 1911; *Bull. Soc. chim.*, 4ᵉ série, t. IX, 1911, p. 419).]

III. Mes recherches ont porté ensuite sur la composition du gaz d'eau (*Comptes rendus*, 30 juin 1913; *Bull. Soc. chim.*, 4ᵉ série, t. XIII, 1913, p. 807). Les petites proportions de méthane qu'il contient proviennent de l'action catalytique de la chaux contenue dans le coke.

IV. D'autres substances que la chaux peuvent agir catalytiquement pour la formation du méthane : le fer, le nickel, le cuivre, la silice, l'alumine, la magnésie (*Comptes rendus*, 15 juillet 1913).

Déductions techniques. — Les résultats qui viennent d'être résumés permettent de réaliser la préparation synthétique d'un gaz se rapprochant du gaz de houille. Plusieurs variantes techniques peuvent être appliquées :

1° En partant du gaz d'eau : ce gaz étant mis en contact avec la chaux, en présence d'une quantité d'eau convenable, vers 400°, donne un gaz renfermant en moyenne : hydrogène 85-90 pour 100, méthane 5-10 pour 100, oxyde de carbone 0-5 pour 100, dont le pouvoir calorifique est d'environ 3000^{cal} par mètre cube.

2° A partir du coke : on fait passer de la vapeur d'eau sur un mélange de coke et de chaux chauffé entre 600° et 1000°, en réalisant la réaction :

$$4(C) + 6(H^2O) = 3(CO^2) + 4(H^2) + CH^4.$$

100^{kg} de coke donnent (en supposant réalisée la séparation de l'acide carbonique) 200^{m^3}-230^{m^3} de gaz ayant comme composition : hydrogène 80-85 pour 100, méthane 15-20 pour 100, oxyde de carbone 0-5 pour 100, et comme pouvoir calorifique 3500^{cal}-4000^{cal}.

3° A partir de la houille : on mélange la houille avec de la chaux; on distille d'abord à 900°-950° et l'on recueille 25^{m^3} de gaz riche (A) pour 100^{kg} de houille. Ce gaz est très riche en carbures d'hydrogène condensés et en ammoniaque.

Cette première distillation terminée, on introduit ensuite un courant de vapeur d'eau, sans excès, sur le coke maintenu à 900°-1000°. On obtient ainsi (en tout) pour 100^{kg} de houille, environ 200^{m^3} de gaz (y compris le gaz A) dont la composition (calculée après déduction de l'acide carbonique) sera : hydrogène 70-78 pour 100, méthane 15-20 pour 100, oxyde de carbone 5-10 pour 100.

En réglant convenablement la réaction, l'oxyde de carbone peut être réduit et amené à zéro. Les pouvoirs calorifiques mesurés avec l'appareil Junkers varient de 4000^{cal} à 4500^{cal}.

La quantité d'ammoniaque entraînée par les gaz et pouvant être recueillie est au moins quadruplée, par rapport au rendement ordinaire, et correspond à 36^{kg} de sulfate d'ammoniaque par tonne de houille; il est permis de penser que la quantité de sulfate d'ammoniaque formé doit pouvoir s'approcher de la théorie. $4^{kg},7$ de sulfate correspondant à 1^{kg} d'azote, on aurait :

Par tonne de houille à 1 pour 100 d'azote.........	47^{kg} de sulfate
» » à 2 » »	94^{kg} »

Résumé. — La préparation synthétique du gaz de houille offre, par rapport à l'ancienne méthode, les avantages suivants :

1° Elle utilise mieux, et d'une façon plus rationnelle, la matière première houille. Le volume du gaz obtenu est 8-10 fois plus considérable que celui du gaz obtenu par simple distillation, la majeure partie de l'azote de la houille est transformée en ammoniaque.

2° Elle permet d'obtenir un gaz non toxique, dans lequel la proportion d'oxyde de carbone peut être réduite à zéro.

MINÉRALOGIE. — *Un gisement d'iodargyrite en France.*

Note [1] de M. **Georges Friedel**, transmise par M. Pierre Termier.

La rareté de ce minéral, non encore signalé en France, rend intéressante la constatation suivante :

Des recherches en cours sur un filon minéralisé principalement en wolfram, au lieudit Les Montmans, près Échassières (Allier), ont fait reconnaître en un point, outre la veine de quartz plus ou moins chargé de wolfram, une veine distincte, accolée à la première, et composée en majeure partie de campylite (mélange de mimétèse et de pyromorphite) mêlée d'un peu de quartz. Légèrement vacuolaire, la campylite montre dans ses cavités de très petits cristaux ($\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{4}$ de millimètre au maximum) d'iodargyrite. Ces cristaux, parfaits et limpides, sont limités par la base p (0001) très développée, le prisme m $(10\bar{1}0)$ court, et deux

[1] Transmise dans la séance du 8 juin 1914.

isoscéloèdres $(20\bar{2}1)$, constant aux deux extrémités, et $(10\bar{1}1)$ plus réduit et paraissant n'exister qu'à l'une des extrémités par suite de l'antihémiédrie. Toute la masse de la campylite est d'ailleurs imprégnée du même minéral et dégage des vapeurs violettes d'iode lorsqu'on la chauffe à haute température au tube fermé, de préférence avec addition de sel de phosphore fondu. Le minerai en question se rencontre aux affleurements et n'existera vraisemblablement qu'en faible quantité.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la vitesse de l'hydrolyse et du déplacement par l'eau des matières azotées et minérales contenues dans les feuilles.* Note de M. G. **André**, présentée par M. A. Gautier.

J'ai indiqué, dans une Communication récente (*Comptes rendus*, t. 155, 1912, p. 1528), les résultats que j'avais obtenus, au point de vue de l'hydrolyse et du déplacement des matières azotées et minérales, par l'immersion dans l'eau des feuilles fraîches du Châtaignier. J'ai montré que l'exosmose de l'azote hors du tissu de la feuille était peu notable, même après plusieurs mois; alors que celle de l'acide phosphorique, et surtout celle de la potasse, étaient beaucoup plus rapides.

Il m'a semblé utile de revenir sur ces différents points et de chercher, à diverses époques de l'évolution des feuilles, quelles étaient les quantités d'azote et de matières minérales susceptibles de passer dans l'eau au bout de temps rigoureusement égaux. J'ai procédé de la façon suivante : aux dates ci-après mentionnées, on a immergé, dans 2500^{cm^3} d'eau distillée additionnée de quelques gouttes de formol, 300 feuilles fraîches de Châtaignier prélevées sur le même arbre auquel j'avais emprunté les rameaux qui ont fait l'objet de ma dernière Communication (ce Volume, p. 1517). Après un mois, le liquide décanté a été analysé et remplacé par le même volume d'eau distillée; après un second mois, on a répété la même opération. Les feuilles sont demeurées au contact de l'eau pendant quatre nouveaux mois, temps au bout duquel on a analysé le liquide, puis les feuilles. Celles-ci ont donc subi une immersion totale de 6 mois. Les deux premières prises d'échantillons s'adressent à des feuilles jeunes; la troisième prise a été effectuée vers l'époque de la floraison; la cinquième, enfin, au voisinage de la maturité des fruits.

Je ne puis, faute de place, donner ici les chiffres absolus de matière; on trouvera dans le Tableau ci-contre les indications suivantes : I = poids de

substance (azote, acide phosphorique, potasse) ayant exosmosé dans l'eau au bout d'un mois, pour 100 du poids total de cette substance contenue dans les feuilles. II = poids de substance ayant exosmosé dans l'eau, pendant le second mois. III = poids de substance ayant exosmosé dans l'eau, pendant les 4 mois suivants. A côté de chacun des nombres, j'ai inscrit, entre parenthèses, le pourcentage de la substance exosmosée (colonnes B).

Les conclusions qu'on peut tirer de l'examen de ces chiffres sont, en général, les mêmes que celles que j'ai formulées antérieurement; mais il est facile cependant d'y ajouter quelques précisions nouvelles.

	Azote.		PO^4H^3.		K^2O.	
	A.	B.	A.	B.	A.	B.
			I. — 4 mai 1913.			
I....	3,65	(57,75)	51,70	(90,37)	80,80	(82,57)
II...	1,21	(19,15)	3,95	(6,90)	13,00	(13,29)
III..	1,46	(23,10)	1,56	(2,73)	4,05	(4,14)
	6,32	100,00	57,21	100,00	97,85	100,00
			II. — 18 mai.			
I....	2,28	(57,86)	42,21	(80,35)	67,37	(71,89)
II...	0,72	(18,28)	7,91	(15,06)	18,90	(20,17)
III..	0,94	(23,86)	2,41	(4,59)	7,44	(7,94)
	3,94	100,00	52,53	100,00	93,71	100,00
			III. — 15 juillet.			
I....	1,07	(59,44)	45,78	(75,62)	65,87	(71,61)
...	0,35	(18,89)	10,29	(17,00)	18,19	(19,18)
III..	0,39	(21,67)	4,47	(7,38)	7,92	(8,61)
	1,80	100,00	60,54	100,00	91,98	100,00
			IV. — 4 septembre.			
I....	1,34	(56,07)	41,95	(70,95)	62,82	(69,06)
II...	0,61	(25,52)	12,71	(21,50)	18,54	(20,39)
III..	0,44	(18,41)	4,46	(7,55)	9,60	(10,55)
	2,39	100,00	59,12	100,00	90,96	100,00

	Azote.		PO^4H^3.		K^2O.	
	A.	B.	A.	B.	A.	B.
			V. — 8 *octobre.*			
I....	1,18	(59,00)	38,67	(68,83)	58,88	(67,52)
II...	0,55	(27,50)	11,91	(21,20)	18,12	(20,78)
III..	0,27	(13,50)	5,60	(9,97)	10,20	(11,70)
	2,00	100,00	56,18	100,00	87,20	100,00

L'exosmose de *l'azote* est faible : elle n'atteint, au bout de 6 mois, que 6,32 pour 100 de l'azote total chez les feuilles les plus jeunes et 2 pour 100 chez les feuilles les plus âgées. On constate donc, dans le cas présent, une diminution de l'azote exosmosé au fur et à mesure du veillissement de l'organe, fait que j'avais déjà signalé chez les feuilles de l'année 1911. La quantité d'azote exosmosé, après le premier mois d'immersion, pour 100 de l'azote total exosmosé (colonne B), est à peu près la même quel que soit l'âge de la feuille (en moyenne 58,02 pour 100). Ce dernier nombre est notablement plus faible que celui que m'avaient fourni les feuilles de 1911.

L'exosmose du *phosphore* (calculé en PO^4H^3) est plus considérable puisqu'elle s'élève à plus de la moitié de celui que contient l'organe; elle est moindre cependant que dans le cas des feuilles de 1911. Il ne semble pas, dans l'exemple actuel, exister de différences très sensibles entre les quantités de phosphore éliminées suivant l'âge de la feuille. On remarquera néanmoins que la quantité du phosphore exosmosé, au bout du premier mois, décroît de façon très régulière avec l'âge de la feuille : 90,37 pour 100, c'est-à-dire les $\frac{9}{10}$ de la quantité totale exosmosée, ont passé dans l'eau chez les feuilles les plus jeunes, alors que 68,83 pour 100 seulement passaient dans l'eau dans le cas des feuilles les plus âgées. Ces chiffres montrent que la nature des composés phosphorés varie suivant l'âge de la euille : le phosphore, à l'état de composés minéraux, étant prédominant chez les feuilles jeunes.

La *potasse* est toujours la substance qui s'élimine en plus forte proportion, puisque la presque totalité de cette base chez les feuilles les plus jeunes, et les $\frac{87}{100}$ chez les feuilles les plus âgées sont sortis de l'organe au bout de 6 mois d'immersion. De même que dans le cas du phosphore, la quantité d'alcali oxosmosé au bout du premier mois, pour 100 de la quantité totale, va sans cesse en diminuant : comme si, avec les progrès de l'âge de l'organe, les phénomènes de diffusion devenaient plus lents, ou

comme s'il se produisait quelque changement dans la nature même des sels de potassium qui font partie des tissus; tel sel moins soluble, ou peut-être insoluble, prenant naissance chez les feuilles plus âgées.

En résumé, à l'aide des chiffres dont je viens de discuter la valeur, on peut interpréter d'une façon satisfaisante le jeu des réactions multiples qui se passent, suivant l'âge de l'organe, pendant l'hydrolyse des différentes combinaisons qu'on rencontre dans les tissus de la feuille.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Les spirilles de la fièvre récurrente sont-ils virulents aux phases successives de leur évolution chez le pou? Démonstration de leur virulence à un stade invisible.* Note de MM. **Charles Nicolle** et **Georges Blanc**, présentée par M. E. Roux.

Le pou est l'agent de transmission de la fièvre récurrente. Les spirilles, ingérés par lui lors du repas infectant, subissent dans son organisme des altérations si rapides qu'après quelques heures on ne décèle plus leur présence à l'ultramicroscope. Cette disparition n'est qu'apparente, car, après une huitaine de jours, on les voit reparaître sous la forme d'individus très fins et très mobiles, qui bientôt atteignent les dimensions des spirilles du sang. Quelques jours plus tard, ils disparaissent de nouveau et leur disparition cette fois est définitive.

Ces divers points ont été établis par les travaux antérieurs de l'Institut Pasteur de Tunis [1]. Il nous a paru intéressant de pousser plus loin l'étude de ces phénomènes et de rechercher en premier lieu si le microbe n'est pas virulent déjà au stade invisible qui précède, chez le pou, la réapparition des spirilles. Il l'est. Ce premier point acquis, nous avons étendu le problème dans le but de fixer et de mettre en parallèle les époques auxquelles sont présents les spirilles et celles où l'on constate la virulence de l'insecte transmetteur.

Nos expériences ont été pratiquées avec la même technique que celles de 1912. Les poux (poux du corps), contaminés par un ou deux repas sur des singes infectés, étaient nourris ensuite deux fois par jour sur l'homme et conservés dans l'intervalle en chambre humide à 30°. La présence des spirilles était recherchée par examen des poux à l'ultramicroscope, la virulence par l'inoculation, après broyage, de 20 poux chaque fois dans la cavité péritonéale de singes (bonnet chinois, sauf une exception désignée plus bas).

---

[1] En particulier : *Comptes rendus*, 10 juillet 1912, p. 1636, et 26 août 1912, p. 481; *Annales de l'Institut Pasteur*, 1913, p. 204.

Nous avons réalisé quatre séries d'expériences.

SÉRIE I. — Les examens et inoculations des poux ont été pratiqués les 3ᵉ, 4ᵉ, 5ᵉ et 12ᵉ jours après le repas infectant. Nous avons constaté :

Aux 3ᵉ et 4ᵉ jours : absence de spirilles, non virulence des poux.

Le 5ᵉ jour : *absence de spirilles*, *virulence des poux* (le singe inoculé s'infecte après 7 jours).

Le 12ᵉ jour : *présence de spirilles*, *non virulence des poux*.

SÉRIE II. — Examens et inoculations les 2ᵉ, 4ᵉ, 6ᵉ, 8ᵉ et 12ᵉ jours :

Aux 2ᵉ et 4ᵉ jours : absence des spirilles, non virulence des poux.

Le 6ᵉ jour : *absence de spirilles*, *virulence des poux* (le singe s'infecte après 6 jours).

Le 8ᵉ jour : absence de spirilles, non virulence.

Le 12ᵉ jour : *présence de spirilles*, *non virulence*.

SÉRIE III. — Examens et inoculations les 6ᵉ et 12ᵉ jours :

Le 6ᵉ jour : *absence de spirilles*, *virulence des poux* (infection d'un magot après 7 jours).

Le 12ᵉ jour : *présence de spirilles*, *non virulence des poux*.

SÉRIE IV. — Examens et inoculations les 8ᵉ, 10ᵉ et 12ᵉ jours :

Le 8ᵉ jour : absence de spirilles, non virulence des poux.

Les 10ᵉ et 12ᵉ jours : *présence de spirilles*, *non virulence des poux*.

Les singes non infectés des séries I et II ont été ultérieurement éprouvés par l'inoculation de sang virulent; ils ont contracté la spirillose. L'inoculation ineffective des poux ne leur avait donc pas conféré non plus l'immunité.

Déjà, dans une expérience inédite de 1912, un bonnet chinois, inoculé avec un pou spirillaire de 12 jours, n'avait contracté ni infection, ni immunité.

Les résultats *positifs* de nos expériences prouvent la virulence du pou à la période qui précède immédiatement la réapparition des spirilles, c'est-à-dire à un stade invisible de l'évolution de ceux-ci.

Est-il possible de tirer une conclusion aussi ferme de nos expériences *négatives* et de considérer, comme le faisceau de leurs résultats identiques semble bien l'autoriser, qu'avant la période préspirillaire, en fait avant le 5ᵉ jour, le pou n'est pas virulent et qu'il ne l'est plus dès que les spirilles ont atteint leur complet développement? Nous ne croyons pas qu'on puisse

le conclure avec rigueur, car notre réactif expérimental, *le singe*, n'a pas la sensibilité qu'aurait *le réactif humain*, seul valable dans de semblables études. Il nous suffira, pour justifier cette prudence, de rappeler deux expériences de 1912 dans lesquelles, chaque fois, deux poux spirillaires *du 9e jour* se sont montrés infectieux *pour l'homme*. L'époque d'apparition des spirilles chez le pou peut, sans doute, offrir aussi quelques irrégularités. Sur 100 poux, examinés le 6e jour du repas infectant, nous en avons trouvé un qui présentait déjà des spirilles.

Sous ces réserves, nous résumerons nos résultats dans le Tableau suivant :

1er au 4e jour du repas infectant (réactif singe) : ni spirilles visibles, ni virulence.

5e, 6e jours (réactif singe) : spirilles encore invisibles, virulence.

7e au 9e jour (réactif homme) : spirilles fins, virulence.

10e jour et suivant (réactif singe) : spirilles adultes, non virulence. Nous rappelons que, passé le 19e jour, il n'est plus rencontré de spirilles chez le pou.

Les spirilles sont donc virulents, surtout *à la phase qui précède leur réapparition et aux premiers temps de celle-ci.*

Les poux, utilisés dans ces nouvelles expériences, ont été nourris exclusivement sur un homme, qui a subi de ce fait et sans inconvénient 9000 piqûres par pou contaminé; il en avait déjà subi 6500 pareilles en 1912, soit un total de 15500 piqûres ineffectives, alors qu'un seul de ces poux, pris au 5e-9e jour, écrasé sur sa peau excoriée ou mis en contact avec sa conjonctive, eût suffi pour assurer son infection.

Ce qui prouve une fois de plus le mécanisme de transmission de la fièvre récurrente, tel que l'on établit les recherches précédentes de l'Institut Pasteur de Tunis.

PHYSIOLOGIE. — *Modifications du chimisme cérébral dans l'anaphylaxie.* Note de MM. **J.-E. Abelous** et **C. Soula**, présentée par M. Charles Richet.

L'injection à des lapins d'une dose non mortelle d'urohypotensine détermine dans l'encéphale des modifications du métabolisme qui sont peut-être de nature à éclairer le mécanisme de la sensibilité anaphylactique.

Nous avons injecté de l'urohypotensine (0g,02 par kilo) à une série de lapins de même poids et tous les cinq jours nous avons sacrifié un de ces animaux.

L'analyse de l'encéphale a porté :

1° Sur la teneur en azote total,
2° » en azote des polypeptides,
3° » en azote aminé,
4° » en phosphore total,
5° » en lipoïdes,
6° » en azote lipoïdique,
7° » en phosphore lipoïdique.

D'autre part, le sérum des animaux a été examiné au point de vue de son action protéolytique sur la substance cérébrale au moyen de la réaction d'Abderhalden.

Nous avons pu établir ainsi :

1° *Le coefficient de protéolyse* (rapport de l'azote des polypeptides à l'azote total).

2° *Le coefficient d'aminogénèse* (rapport de l'azote aminé à l'azote total).

3° *Le coefficient nucléoprotéique* (rapport du phosphore protéique fixe à l'azote protéique fixe; l'azote protéique fixe étant la différence entre l'azote total et la somme de l'azote aminé, de l'azote des polypeptides et de l'azote lipoïdique; le phosphore protéique fixe étant la différence entre le phosphore total et le phosphore lipoïdique). Ce coefficient traduit, dans une certaine mesure, la richesse en nucléoprotéides et par suite en éléments cellulaires.

4° *Le rapport de la somme azote lipoïde plus phosphore lipoïdique à la somme azote plus phosphore protéique.*

5° *Le rapport du phosphore lipoïdique à l'azote lipoïdique.*

Les Tableaux numériques ci-après reproduisent les résultats obtenus :

	Jours.						
	5ᵉ.	10ᵉ.	15ᵉ.	20ᵉ.	25ᵉ.	35ᵉ.	
Azote total	1834	1876	1806	1820	1792	1750	
Azote protéique	1232	1260	1169	1138	1260	1232	
Azote lipoïdique	308	308	315	280	252	238	
Azote des polypeptides	294	308	322	392	280	280	(1)
Azote aminé	151	171	176	199	168	129	
Phosphore total	345	405	365	392	401	384	
Phosphore protéique	127	174	147	144	144	138	
Phosphore lipoïdique	218	231	218	249	257	246	
Poids des lipoïdes	11500	14000	15300	15300	14000	14100	

(1) Les résultats sont exprimés en milligrammes pour 100g de tissu frais.

Coefficients.

	Jours.					
	5e.	10e.	15e.	20e.	25e.	35e.
	pour 100.	pour 100.	pour 100.	pour 100.	pour 100.	pour 100.
Coefficient de protéolyse...........	16	16,4	17,7	21,9	15,5	16
Coefficient d'aminogénèse..........	8,2	9,6	9,7	10,8	9,3	7,3
Coefficient nucléo-protéique.......	10,3	12,2	12,5	12,6	11,4	11,2
Rapport $\frac{\text{Az + Ph lipoïdiques}}{\text{Az + Ph protéiques}}$	38,7	37,5	41	41,2	36	35,3
Rapport $\frac{\text{Ph lipoïdique}}{\text{Az lipoïdique}}$	70,7	74	69	89	102	103

Réaction d'Abderhalden.

Au 5e jour...............................	0
10e »	+
15e »	+ + + +
20e »	+ + + + + (1)
25e »	+ + +
35e »	0

De l'examen de ces chiffres et des résultats donnés par la réaction d'Abderhalden, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Le métabolisme cérébral est modifié à la suite d'une injection d'urohypotensine à dose non mortelle ;

2° Ces modifications vont croissant jusqu'au 20e jour ; à partir de cette date, elles diminuent et, au 35e jour, les coefficients redeviennent à peu près normaux ;

3° Ces modifications consistent dans une exagération de la protéolyse que traduisent à la fois l'accroissement des coefficients de protéolyse et d'aminogénèse et la réaction d'Abderhalden ;

4° Parallèlement, on constate une augmentation du poids des lipoïdes, qui atteint son maximum du 15e au 20e jour ; cette augmentation de la teneur en lipoïdes ne s'accompagne pas d'une augmentation de l'azote et du phosphore lipoïdiques ; elle est donc due à un enrichissement de l'encéphale en lipoïdes sans azote ni phosphore. Nous avons constaté que la teneur en cholestérine était notablement abaissée à ce moment ; il s'agit donc probablement d'une augmentation des acides gras et des savons, étant donnée l'absence de glycérides dans le cerveau ;

5° En même temps, on observe une modification du coefficient nucléo-

(1) Le nombre de croix indique l'intensité de la réaction.

protéique qui va croissant à partir du 5e jour, pour atteindre son maximum au 20e jour; diminuant ensuite, pour revenir à la normale. Cette augmentation peut s'expliquer soit par une néoformation cellulaire, soit par les effets mêmes de la protéolyse et de la lipolyse. Seules, des observations histologiques pourront permettre de se prononcer.

En résumé, ces modifications du chimisme cérébral traduisent l'atteinte grave portée à la substance nerveuse par l'injection d'antigène et contrastant avec le bon état de santé apparent des animaux. Nous pensons que c'est dans les produits de ce métabolisme troublé qu'il faut chercher l'origine de cette *toxogénine*, dont les travaux de M. Ch. Richet ont démontré l'existence et dont la combinaison avec l'antigène produit l'*apotoxine*, agent du choc anaphylactique.

MICROBIOLOGIE. — *Sur la vitalité des cultures de gonocoques.* Note de MM. **Auguste Lumière** et **Jean Chevrotier**, présentée par M. E. Roux.

On lit dans tous les Traités de bactériologie que les cultures de gonocoques meurent en 15 jours ou 3 semaines, que les ensemencements en série sont rapidement négatifs et que leur virulence est très éphémère.

Indépendamment de la possibilité que nous avons démontrée antérieurement de conserver pendant de longs mois la vitalité des cultures en les maintenant à la glacière, au-dessous de 0°, nous avons recherché dans quelles conditions ces cultures pourraient être conservées à l'étuve.

Sans aucune précaution spéciale et malgré l'emploi de notre milieu éminemment favorable au développement des gonocoques, les cultures meurent en 27 ou 28 jours à 37°, mais les ensemencements successifs sont positifs sur ce milieu lorsqu'ils sont effectués à des intervalles plus rapprochés.

Quand les cultures sont faites, non dans des tubes à essai, mais en grandes masses dans des fioles d'Erlenmayer, la vitalité peut être conservée pendant plus longtemps. Supposant que cette différence pouvait être due à l'influence de l'air, nous avons étudié le sort des cultures dans le vide ou isolées par une couche d'huile de vaseline; dans ces conditions, bien que la végétation soit un peu moins rapide, la vitalité semble se conserver fort longtemps. Après 4 mois d'étuve, ces cultures dans le vide donnent à coup sûr des ensemencements positifs sur notre milieu.

Poussant l'analyse du phénomène plus loin, nous avons soumis des cultures à l'action d'un courant d'air et d'un courant d'oxygène aseptique violent ; le microorganisme ayant conservé dans ces conditions toute sa vitalité, ce n'est donc pas l'action directe de l'oxygène sur le diplocoque qui peut le tuer seule.

En introduisant dans un milieu de culture neuf une proportion notable d'exotoxine provenant de cultures antérieures filtrées, on peut constater qu'on ralentit le développement des cultures d'autant plus que la proportion d'exotoxine employée est plus grande.

Il semble résulter de ces expériences que la substance nocive qui rend rapidement les cultures stériles est constituée par un produit d'oxydation des exotoxines sécrétées par le microbe.

Lorsqu'on voudra conserver longtemps des souches de gonocoques, il y aura lieu par conséquent de se mettre à l'abri de l'air en cultivant sous huile de vaseline ou dans le vide.

ZOOLOGIE. — *Sur les Poissons abyssaux appartenant à la famille des* Eurypharyngidés. Note de M. **Louis Roule**, présentée par S. A. S. le Prince de Monaco.

Cette famille est une des plus remarquables, et des plus extraordinaires qui soit, parmi celles des Poissons des grandes profondeurs marines. L'un de ses caractères prédominants porte sur les dimensions démesurées des mâchoires et de la bouche, qui contrastent avec l'exiguïté et la gracilité du tronc. Elle constitue, avec une famille peu différente, celle des *Saccopharyngidés*, également abyssale, l'ordre des *Lyomères*. Sa classification la plus récente, donnée par M. Tate Regan (1912), lui reconnaît trois genres : *Eurypharynx* L. Vaillant, créé en 1882 d'après des individus recueillis par l'expédition du *Travailleur; Gastrostomus* Gill et Ryder, créé en 1883 d'après les dragages de l'*Albatross; Macropharynx* Brauer, créé en 1902 d'après ceux de la *Valdivia*. Chacun de ces genres, au moment de sa création, ne contenait qu'une seule espèce.

Les descriptions données par les auteurs précités ne sont pas complètes. Il a fallu attendre une époque récente (1911), et les descriptions détaillées faites par M. Zugmayer, d'après des individus en bon état, que S. A. S. le Prince de Monaco avait obtenus dans ses croisières de 1905 et surtout de 1910, pour connaître exactement les caractères typiques de ces formes

étonnantes. L'un des résultats les plus intéressants, parmi ceux que signale M. Zugmayer, porte sur l'identité de *Macropharynx* et de *Gastrostomus*. Le premier de ces genres doit disparaître et se confondre en synonymie avec le second.

J'ai eu la pensée d'examiner à nouveau, en m'aidant des excellentes descriptions de *Gastrostomus* données par M. Zugmayer, les exemplaires d'*Eurypharynx* dragués par le *Travailleur* et le *Talisman*, et déposés dans les collections du Muséum d'Histoire naturelle. J'ai comparé caractère par caractère, et je me suis aperçu de l'entière identité de ces deux genres. Les canines de la symphyse mandibulaire font défaut, soit qu'elles manquent vraiment, soit qu'elles tombent avec facilité. Les organes de la ligne latérale montrent, dans les deux cas, des groupes de tubules. L'extrémité postérieure du tronc porte un organe caudal conformé de même. Les rapports de dimensions des diverses parties du corps sont semblables. En somme, les caractères cités par M. Zugmayer comme s'appliquant à l'espèce qu'il désigne, après Gill (1883), par le nom de *Gastrostomus Bairdi* Gill, s'appliquent aux exemplaires décrits en 1882 et 1888 sous le nom d'*Eurypharynx pelecanoides* L. Vaillant.

La conclusion en est donc que la famille abyssale des *Eurypharyngidés* n'est représentée, dans l'état présent de la Science, que par un seul genre, auquel la loi de priorité fait accorder le nom d'*Eurypharynx*. Ce genre peut descendre à des profondeurs considérables. Les exemplaires du *Travailleur* et du *Talisman* ont été pris entre 1050^m et 2300^m, ceux de l'*Albatross* entre 700^m et 2640^m, celui de la *Valdivia* à 3500^m, ceux du Prince de Monaco entre 5100^m et 0^m selon les oscillations des mouvements de montée et de descente [1].

Ce genre unique paraît contenir plusieurs espèces. La première en date, et, semble-t-il, la plus répandue, est celle que les auteurs précités ont décrite sous plusieurs noms; elle habite l'Atlantique septentrional, depuis les régions tropicales jusqu'aux régions arctiques, où l'*Albatross* l'a recueillie à l'entrée du détroit de Davis. Une deuxième espèce, *Eurypharynx* (*Gastrostomus*) *pacificus* Bean (1904), a été draguée dans l'Océan Pacifique, entre 3600^m et 5400^m de profondeur, auprès des îles Midway et Guam. Enfin, la croisière du Prince de Monaco dans l'année 1901 a ramené de 1500^m de profondeur, à la station 1236, au sud-ouest de Madère, un individu en excellent état de conservation, que ses particularités autorisent à considérer comme se rapportant à une forme nouvelle.

Cette forme se distingue de l'*E. pelecanoides* par : sa ligne latérale interrompue peu après le niveau de l'anus, et ne s'étendant pas sur le reste du tronc; son museau taillé carrément en avant des yeux; son tronc plus étroit et plus fin; ses dents plus petites, et semblables à des grains minuscules; enfin la couleur claire, et presque

(1) S. A. S. Albert, Prince de Monaco, *Comptes rendus*, séance du 25 mai 1914.

blanche, du tronc entier et d'une partie de la tête, alors qu'*E. pelecanoides* est complètement noir, ou brun foncé. Je donne à cette espèce le nom d'*E. Richardi*, en la dédiant à M. le Dr J. Richard, directeur du Musée océanographique de Monaco.

Il importe cependant de faire ici une réserve, puisque l'espèce est créée d'après un seul exemplaire. Les particularités offertes par ce dernier suffisent, il est vrai, pour motiver cette création en tant que nomenclature zoologique, mais on peut se demander quelle est sa signification biologique réelle. Les caractères distinctifs basés sur la couleur, les dents, les proportions, la forme du museau, sont de ceux qui, ailleurs, séparent habituellement les espèces. Toutefois, la particularité de la ligne latérale a une valeur plus grande et d'ordre générique. D'autre part, l'allure de cet individu unique ne s'écarte pas de celle que présente l'espèce habituelle. Aussi peut-on se demander si ces différences, malgré leur importance ou même à cause d'elles, ne seraient pas individuelles et variables.

L'étude de la faune des grandes profondeurs marines, en ce qui concerne les poissons, paraît relever, par certains côtés, de la tératologie, confirmant ainsi certaines vues de M. J. Lœb au sujet de ces êtres. On constate parfois des concordances remarquables entre plusieurs de ses particularités, et quelques dispositions tératologiques présentées accidentellement par des espèces littorales ou des espèces d'eau douce. Un tel parallélisme méritera d'être examiné ultérieurement dans sa direction comme dans ses résultats.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Peut-on étendre la thermorégénération aux diverses diastases de la levure?* Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **M. Rosenblatt**, présentée par M. E. Roux.

Quand on examine une macération aqueuse de levure sèche, on n'y trouve pas seulement de la sucrase, mais encore d'autres substances analogues, parmi lesquelles la maltase et la catalase sont les plus abondantes et les plus faciles à doser.

Peut-on, comme cela a lieu si nettement avec la sucrase, lorsqu'on se place dans les conditions que nous avons indiquées (1), faire réapparaître les propriétés de la maltase et de la catalase, préalablement abolies par une coagulation à + 80°, en portant le coagulum et le liquide à une température supérieure, voire même à l'ébullition? C'est ce que nous avons recherché.

(1) *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 1455 et 1608.

Nous avons pris de la levure basse de brasserie, légèrement autolysée par une dessiccation lente de 24 à 48 heures dans une chambre thermostat à + 35°. La levure ainsi préparée a été réduite en poudre, broyée avec 10 parties d'eau et le tout mis à macérer pendant 2 heures, à + 35°, en agitant plusieurs fois. Par centrifugation et filtration, nous avons obtenu un liquide riche en diastases diverses et permettant de reproduire, avec une très grande netteté, le phénomène de thermorégénération de la sucrase. C'est avec ce liquide, préparé chaque fois au moment d'en faire usage, que nous avons effectué les expériences que nous allons décrire.

Expériences sur la maltase. — La macération de levure a été répartie, par portion de 10^{cm^3}, dans des tubes à essais; on a plongé chacun de ceux-ci dans un bain maintenu à 2° au-dessus de la température à laquelle on voulait porter la macération et, lorsque ce dernier résultat a été atteint, on a continué le chauffage pendant une minute avant de retirer le tube et de le refroidir dans un courant d'eau. Puis on a filtré et l'on a ajouté 5^{cm^3} du liquide à 20^g d'eau, 1^g de maltose et $0^{cm^3},5$ de toluène, contenus dans un matras en verre résistant. Après 17 heures de contact à la température de +17°-18°, on a dosé le pouvoir réducteur sur 2^{cm^3} de liquide aqueux, la quantité de maltose hydrolysé se calculant d'après l'augmentation de cuivre précipité qui résulte de la transformation du disaccharide en glucose. On a trouvé, dans une première expérience :

	Cuivre précipité par 2^{cm^3} de liq. aq.	Maltose hydrolysé.
Avec la solution de maltose seul ...	$0^g,077$	
En présence de macération non chauffée ...	0,134	96 pour 100
» » chauffée à +60° ...	0,0765	
» » » à +70° ...	0,077	
» » » à +80° ...	0,0785	
» » » à +90° ...	0,077	
» » portée à l'ébullition ...	0,0775	

Dans une seconde expérience, où la macération a été maintenue une demi-minute au lieu d'une minute aux températures choisies et où l'on a fait réagir les mélanges à + 28° au lieu de + 17°-18°, on a trouvé, les autres conditions de volumes, de poids et de durée restant les mêmes :

	Cuivre précipité.	Maltose hydrolysé.
	g	
Avec la solution de maltose seul	0,077	
En présence de macération non chauffée	0,135	97,5 pour 100
» » chauffée à +70°......	0,077	
» » » à +75°......	0,077	
» » » à +80°......	0,077	
» » » à +85°......	0,077	

C'est-à-dire qu'il n'y a pas eu de quantité appréciable de maltose hydrolysé en présence de macération portée aux températures comprises entre +70° et +100°.

Expériences sur la catalase. — Dans ces expériences, on a fait réagir $0^{cm^3},5$ de macération, chauffée ou non, sur 100^{cm^3} d'eau oxygénée à 3 pour 1000, obtenue en diluant du perhydrol dans l'eau redistillée dans le vide. La réaction a été abandonnée à la température du laboratoire à +21° et le titrage de l'eau oxygénée restante (H^2O^2) a été fait au permanganate sur 10^{cm^3} après 4 heures de contact. Voici les chiffres trouvés :

	H^2O^2 restante dans 10^{cm^3}.	H^2O^2 décomposée.
	g	
Dans la solution d'eau oxygénée seule	0,0294	
En présence de macération non chauffée	0,138	53 pour 100
» » chauffée à +50°......	0,170	42 »
» » » à +60°.........	0,248	15 »
» » » à +70°......	0,294	
» » » à +80°......	0,295	
» » » à +85°......	0,294	
» » » à +90°......	0,294	
» » » à +100°.....	0,294	

De sorte qu'il n'y a plus eu de décomposition de l'eau oxygénée en présence de la macération de levure lorsque celle-ci avait été chauffée entre 70° et 100°.

On peut donc dire que, en résumé, ni la maltase, ni la catalase contenues dans la macération aqueuse de levure ne donnent lieu, comme la sucrase, au phénomène de la thermorégénération. Une telle différence étonne moins, au premier abord, pour la catalase, dont l'action et, sans doute, la constitution chimique sont très éloignées de celles de la sucrase; mais elle surprend davantage pour la maltase. Faut-il admettre entre les deux dias-

tases saccharidolytiques moins d'analogies qu'on pouvait d'abord le supposer, ou bien existe-t-il dans les expériences que nous avons décrites une particularité susceptible d'expliquer pourquoi le phénomène de la thermo-régénération s'est produit seulement avec la sucrase ? Ce sont là des questions auxquelles nous espérons pouvoir répondre très prochainement.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'influence des rayons ultraviolets sur la coloration des poils des lapins et des cobayes.* Note de M. S. **Sécerov**, présentée par M. A. Dastre.

D'après les recherches de Hammer (1891), Veiel (1887), Widmark (1889) et Finsen, on sait qu'on peut provoquer l'érythrose et la mélanose de la peau humaine par les rayons ultraviolets. Imbert et Marquès [1] ont constaté des changements de coloration de la barbe par les rayons X et V. Moycho [2] a dernièrement vu apparaître un pigment brunâtre dans la peau des lapins exposés aux rayons ultraviolets.

Nous avons étudié les questions suivantes :

1° Les poils blancs de lapin et de cobaye peuvent-ils se colorer sous l'influence de rayons ultraviolets ? Peut-on, par conséquent, provoquer chez les mammifères des changements de coloration, comme cela a été fait chez les crustacés, les poissons, les salamandres et les seiches ?

2° Peut-on provoquer des effets semblables par les rayons ultraviolets ou par la chaleur sur les poils détachés des animaux ?

Dans nos expériences nous nous sommes servi d'une lampe en quartz à mercure du système Westinghouse-Cooper-Hewitt, fonctionnant sous 110 volts.

Expériences sur les cobayes. — Des cobayes, dont les poils blancs dominaient, ont été exposés à la distance de 9^{cm}-10^{cm} de la lampe, 5 heures par jour. Au bout de 35 à 40 heures, l'effet commence à être visible. *Les poils blancs deviennent jaunâtres.*

Expériences sur les lapins albinos. — Deux jeunes lapins albinos du même âge, mâle et femelle, ont été exposés aux rayons ultraviolets 5 à 6 heures

(1) *Comptes rendus*, t. 143, 1906.
(2) *Comptes rendus*, t. 156, 1913.

par jour. La coloration des poils apparaît après 80 heures environ et elle est très nette au bout de 100 heures d'exposition. Les poils deviennent premièrement jaunâtres, puis rouge jaunâtre. La température était, à 15^{cm}, 45° et les poils exposés (distance de la lampe 6^{cm} à 7^{cm}) étaient à la température de 18°. Dans la pièce, la température était assez basse, de 0° à 4°. Nous avons remarqué qu'il n'y a que les parties des poils, qui étaient directement exposées à la lumière, qui se sont colorées. Comparés aux poils des lapines témoins, ceux des animaux exposés aux rayons ultraviolets étaient plus longs. Les animaux irradiés ne perdent pas leurs poils; leur mue se fait régulièrement.

Influence de la température. — Les poils blancs de lapin, détachés de l'animal, ont été exposés plusieurs mois à la température de 40° sans qu'il fût observé aucun changement de coloration. De même, exposés à 100° pendant 1 heure et demie, les poils blancs ne présentaient aucun changement. Ce n'est qu'à la température de 150° et après 1 heure et demie qu'apparaît le jaunissement des poils.

Influence des rayons ultraviolets sur les poils détachés des animaux. — Les poils blancs de lapin, détachés de l'animal, ont été exposés à 6^{cm}-7^{cm} de la lampe, 5 à 6 heures par jour. Les poils jaunissent beaucoup moins vite que sur l'animal. Ils commencent à peine à jaunir au bout de 100 heures d'exposition. De plus, cette coloration ressemble plus à celle obtenue par la haute température qu'à celle obtenue par l'action des rayons ultraviolets sur les lapins.

Conclusions. — 1. Les poils blancs de lapin et cobaye peuvent expérimentalement devenir jaunâtres et rougeâtres, sous l'influence des rayons ultraviolets. Nous estimons que le rouge et le jaune, ainsi que nous l'avons exposé ailleurs ([1]), précèdent comme propigments la formation de mélanines. Aussi est-il possible qu'une action prolongée des rayons ultraviolets provoquera l'apparition du pigment noir.

2. La coloration des poils blancs chez les animaux (cobayes) qui possèdent déjà des poils noirs et jaunes sur leur corps se fait plus vite que chez les lapins qui sont complètement blancs et chez lesquels ce caractère est dominant.

([1]) *Licht, Farbe und die Pigmente* (*Vorträge und Aufsätze über Entwicklungsmechanik der Organismen*, de W. Roux, t. XVIII), Leipzig-Berlin, 1913.

3. La chaleur peut également provoquer le jaunissement des poils, mais elle doit agir à une telle température qu'on n'a pas à en tenir compte au point de vue biologique.

4. Les poils détachés des animaux jaunissent également sous l'influence des rayons ultraviolets, mais moins vite que lorsqu'ils sont sur l'animal.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Dosage des matières sucrées dans le foie.* Note de M. **H. Bierry** et Mme **Z. Gruzewska**, présentée par M. A. Dastre.

Le foie renferme du *sucre libre* et *des substances hydrocarbonées de réserves.* Il est indispensable, pour suivre dans cet organe les variations, au cours de la glycogénie, de ces différentes matières sucrées, de pouvoir en évaluer la teneur avec précision. Nous avons déjà donné une méthode rapide et exacte de dosage du glycogène [1], nous indiquons aujourd'hui un procédé qui permet de doser en bloc les matières sucrées du foie : glycogène, sucre qui se trouve à l'état libre ou qui provient de l'hydrolyse des substances contenues dans le foie normal ou pathologique, substances qui ont été négligées jusqu'ici et sur lesquelles nous reviendrons.

Dosage. — Immédiatement après la mort de l'animal, on prélève le foie, qu'on pèse et qu'on passe au broyeur. De cette bouillie hépatique, obtenue le plus rapidement possible, on prélève 25^g, qu'on soumet à un jet d'air liquide. L'action de l'air liquide est prolongée jusqu'à l'obtention d'une masse solide qui puisse être triturée dans un mortier placé dans un mélange réfrigérant. Le tissu congelé est pulvérisé de façon convenable, puis introduit dans un ballon avec 100^cm³ HCl à 5 pour 100. Toute l'opération doit être faite sans perte de substance et l'on doit opérer dans des appareils plongés dans un mélange de glace pilée et de sel, de façon à maintenir la température aux environs de zéro. Le tissu hépatique congelé doit présenter, après passage au mortier, un aspect homogène. On porte le foie additionné de solution chlorhydrique (après 24 heures de contact) à l'autoclave à 120°, pendant 30 minutes. On neutralise avec de la soude au tournesol et l'on élimine les substances protéiques par le nitrate mercurique qu'on ajoute peu à peu et en agitant jusqu'à cessation de précipité. La liqueur, neutralisée avec de la soude, est introduite dans un ballon jaugé et amenée avec les eaux de lavage à 300^cm³. Le filtrat, entièrement transparent, est additionné de poudre de zinc, afin d'éliminer l'excès de mercure. On obtient ainsi une liqueur limpide et incolore, dans laquelle on dose le sucre par la méthode Mohr-Bertrand. On a ainsi l'ensemble des matières sucrées renfermées dans le foie, qu'on exprime en glucose.

---

[1] H. Bierry et Mme Z. Gruzewska, *Nouvelle méthode de dosage du glycogène dans le foie* (*Comptes rendus*, t. 155, 1912, p. 1559, et t. 156, 1913, p. 149.

Dans le cas où l'on voudrait opérer sur de petites quantités de substance hépatique, 10^g par exemple, on ajouterait seulement 50^{cm^3} de liqueur chlorhydrique et l'on amènerait le tout, après l'addition du nitrate mercurique, à 120^{cm^3}.

Nous avons fait parallèlement, dans le foie de divers animaux (homéothermes normaux et hibernants en torpeur), un dosage de glycogène et un dosage de sucre total.

Dans chaque expérience sur les marmottes, on a opéré sur les foies provenant de deux animaux. Leur poids du corps variait entre $2^{kg},800$ et $3^{kg},480$ et les foies pesaient entre 60^g et 90^g.

Expériences.	Animal.	Foie en grammes employé pour l'expérience.	Glycogène exprimé en glucose et en pour 100 du poids du tissu frais.	Foie en grammes employé pour l'expérience.	Sucre total exprimé en glucose et en pour 100 du tissu frais.
		g	g	g	g
I...	marmotte	10	3,95	25	4,24
II...	marmotte	10	4,20	25	4,15
III...	marmotte	25	2,22	25	2,70
IV...	chien	25	5,22	25	7,26
V...	lapin	25	12,12	25	13,44
VI...	lapin	10	1,74	10	2,34
VII...	poulet	10	0,78	25	1,68

Observations. — I. Expérience faite au mois de janvier. — II. Expérience faite au mois de février. — III. Expérience faite au mois de février. — IV. Poids de l'animal, 25^{kg}; poids du foie, 650^g. — V. Poids du lapin, $2^{kg},250$; poids du foie, 105^g. — VI. Poids du lapin, $2^{kg},500$; poids du foie, 70^g. — VII. Dans cette expérience, on a réuni plusieurs foies de poulet prélevés un moment après la mort.

On voit que chez les marmottes froides (température du corps de 10° à 12° C.), les chiffres qui se rapportent au sucre total et au glycogène sont presque identiques. Dans le foie, on ne trouve que du glycogène comme matière sucrée (expérience III). Déjà Raphaël Dubois [1] avait constaté que, chez les marmottes en profonde torpeur, on ne trouve que très peu de sucre libre dans le foie, alors que le sucre libre se trouve dans ce même organe en assez grande abondance pendant le réveil ou la veille. Chez l'homotherme normal qu'on sacrifie rapidement et dont on prélève les organes immédiatement, on trouve toujours à côté de glycogène une quantité relativement faible de sucre qui doit être rapporté à la présence de

(1) Raphaël Dubois, *Physiologie comparée de la marmotte*, 1896, p. 92.

sucre libre ou à des réserves autres que le glycogène contenues dans le foie.

La présence de matières sucrées autres que le glycogène dans le foie est liée intimement à l'activité de cet organe.

GÉOLOGIE. — *Les anciennes nappes alluviales et terrasses du Rhône et de l'Isère, près de Valence.* Note de M. DE LAMOTHE, présentée par M. Pierre Termier.

En utilisant des documents topographiques plus précis et plus nombreux que ceux qui avaient servi de base à ma Note du 14 mai 1906, j'ai pu déterminer avec une très grande précision les altitudes des nappes alluviales du Rhône et de l'Isère, et définir nettement leurs relations réciproques.

Il existe dans la région de Valence des témoins de 8 nappes du Rhône et de 6 nappes de l'Isère. Les premières sont parallèles au fleuve et peuvent, par suite, être définies par leurs altitudes au-dessus de l'*Étiage conventionnel*. Ces altitudes et la correspondance des nappes des deux cours d'eau sont données dans le Tableau ci-dessous :

Nappes du Rhône (1).	Nappes correspondantes de l'Isère.
Nappe de 21m-22m	Nappe de Romans.
» 34-35	» d'Alixan.
» 59-60	» de Foullouse-Léore.
» 104	» des Méanes-Chatuzange.
» 140-150	» des Petits-Ailliers.
» 184	» des points 359 et 358.
» 242	» non reconnue.
Quartzites isolés du sommet de Crussol : 305m	» non reconnue.

La comparaison de ces résultats avec ceux que j'ai trouvés sur la côte algérienne conduit à admettre que les cinq nappes inférieures se sont formées sous l'influence d'une série d'oscillations, alternativement positives et négatives, de la ligne de rivage, identiques à celles constatées en

(1) L'étiage se trouvant, à Valence, à 3m environ au-dessous des cailloutis du lit majeur, les altitudes indiquées doivent être diminuées de cette quantité si l'on veut mesurer la valeur du creusement effectué entre une nappe quelconque et la nappe actuelle.

Algérie. Pendant les périodes positives, le fleuve a créé successivement ces cinq nappes qu'on peut par suite considérer comme des nappes *principales*. Pendant les périodes négatives, il les a creusées en donnant naissance à des terrasses *principales* dont la surface se trouve, en général, dans le plan de la nappe dont elles dérivent, et par des terrasses *secondaires* étagées sur les flancs des coupures. Les nappes supérieures ont eu probablement la même origine, mais il est actuellement impossible de le démontrer.

Isère. — Les anciennes nappes de l'Isère sont représentées près de l'embouchure par des cônes de déjection dont les pentes étaient beaucoup plus fortes que celles du Rhône, et qui ont par suite refoulé le fleuve contre sa rive droite.

La nappe de Romans occupait presque toute la largeur de la vallée du Rhône et s'étendait autrefois jusqu'aux abattoirs de Valence; elle se raccordait un peu en aval avec la nappe de 21^{m}-22^{m} du Rhône, représentée par les terrasses de Portes, de Suze et de Fontgrand.

Vers la fin du niveau de 34^{m}-35^{m}, et avant que le Rhône eût commencé à creuser la nappe alluviale correspondante, l'Isère, probablement captée par l'Herbasse, a abandonné la direction du Séminaire pour couler vers l'Ouest; elle a creusé son nouveau lit au nord des Bayanins et créé une nouvelle nappe (nappe de l'Ecancière-les Audouards) qui semble correspondre au niveau du Rhône de 34^{m}-35^{m}. Il existerait donc, dans la région de Romans, deux nappes de l'Isère contemporaines d'un même niveau du Rhône.

L'embouchure de l'Isère a subi, à diverses époques, des déplacements considérables dont l'amplitude totale atteint près de 30^{km} ; elle se trouvait probablement près de la Voulte à l'époque du niveau de 184^{m}, et près de Mauves à l'époque du niveau de 21^{m}-22^{m}.

Rhône. — Pendant toute la période antérieure au niveau de 59^{m}-60^{m}, le Rhône a coulé à l'ouest de Crussol. En creusant son lit, après la formation de chacune des nappes principales, il a détruit la partie terminale des cônes de l'Isère jetés en travers de sa vallée, et donné naissance à de *fausses terrasses*, qui n'ont aucun rapport avec les terrasses *principales*; leur bord se trouve à une altitude qui est généralement *très supérieure* à celle du fleuve qui les a créées. C'est notamment le cas des terrasses dites de Conflans, de la ville de Valence, du Séminaire et de celles qui limitent le bord occidental des plateaux de Foullouse et de la Léore.

Les trois nappes inférieures du Rhône sont emboîtées.

Toutes les nappes du Rhône et de l'Isère sont post-pliocènes.

Le lehm se montre à tous les niveaux, sauf sur celui de 21^m-22^m.

PALÉONTOLOGIE. — *Horizons fossilifères nouveaux dans le Muschelkalk supérieur des environs de Bourbonne-les-Bains.* Note de M. G. GARDET.

Le tableau des assises constituant le Muschelkalk des environs de Bourbonne-les-Bains a été donné, en 1910, par feu l'abbé Doby, dans une Communication à l'Académie des Sciences ([1]).

L'auteur signale à la base de l'assise supérieure du Muschelkalk supérieur une « zone à *Pemphix* (n° 1) composée de calcaire sableux à : *Pemphix*, *Myophoria*, *Mytilus*, *Lima*, *Avicula*, *Hœrnesia*, *Chemnitzia*, *Natica* ».

« Outre ce banc fossilifère, ajoute-t-il, nous avons rencontré à divers niveaux, dans les calcaires du Muschelkalk, d'autres fossiles, mais en petit nombre, parmi lesquels *Encrinus liliiformis* dans la dolomie verdâtre couronnant le Muschelkalk moyen et plus haut *Lima striata* dans un calcaire blanc grisâtre subcristallin. C'est en vain que nous y avons cherché *Ceratites nodosus*, au-dessus de la *zone à Pemphix* et au sommet *Ceratites semipartitus*, mais nous y avons trouvé *Nautilus Pecten*, et çà et là, des nids de fossiles agglomérés au milieu de bancs qui en paraissaient dépourvus. »

Le même auteur, en octobre 1910, annonce avoir enfin découvert *Ceratites nodosus* dans la *zone à Pemphix*, ainsi qu'un nouvel horizon fossilifère, beaucoup plus bas, dans les calcaires en plaquettes recouvrant la dolomie verdâtre, au sommet du « Virglorien moyen » ([2]).

Tous ces fossiles n'ont été trouvés, jusqu'alors, qu'à l'état de moulages et d'empreintes plus ou moins nets, plus ou moins nombreux.

Or, nos récentes recherches, exclusivement cantonnées dans l'horizon supérieur du Muschelkalk et de la Lettenkohle, nous ont permis de découvrir d'importants horizons fossilifères et de recueillir, avec de nombreux *cératites*, quelques plantes fossiles, des bivalves et des gastéropodes munis de leur test et d'assez nombreux débris de vertébrés.

A 4^{km} au nord-est de Bourbonne, les calcaires de Serqueux (assise n° 8

([1]) A. DOBY, *Un horizon fossilifère dans le Muschelkalk de Bourbonne-les-Bains* (*Comptes rendus*, 6 juin 1910).

([2]) A. DOBY, Communication orale du 13 octobre 1910 (*Bull. de la Soc. des Sc. nat. de la Haute-Marne*, 1910, p. 131 à 133).

de l'abbé Doby) nous ont fourni, ainsi qu'à M. Sonet, agent voyer à Bourbonne, de très nombreux fossiles admirablement conservés, parmi lesquels :

Ceratites nodosus Sch.	plus de 200 empreintes.
Ceratites, sp.?	»
Nautilus, sp ?	rares fragments.
Chemnitzia scabata d'Orb.	rare.
Chemnitzia obsoleta Ziet.	»
Myophoria vulgaris Bronn.	»
Myophoria, sp., voisine de *M. elegans*.	abondante et fort belle.
Pleuromya elongata Schl.	assez rare.
Pecten lœvigatus Schl.	rare.
Hœrnesia socialis Schl.	»
Dent de *Nothosaurus* sp.?	une dent.

La zone fossilifère affleure le sol cultivé et constitue une véritable lumachelle, d'où ont été extraits, en 1912, au minimum 30^{m^3} de pierres uniquement formées de moulages (base) ou de fragments de valves de Mollusques (sommet).

A Larivière, 10^{km} au nord de Bourbonne, la coupe ci-dessous de la base de la Lettenkohle et du dernier terme calcaire du Muschelkalk supérieur peut être relevée à la carrière communale dite du *Fort-Ferré* :

b. Découvert, $2^m,30$ *à* $3^m,40$ (Lettenkohle).	
11. Sol cultivé et éboulis des pentes (argiles, dolomies, grès keupériens)	$0^m,40$
10. Dolomie compacte bouleversée : ossements, dents, écailles de poissons	$0^m,05$ à $0^m,10$
9. Dolomie en plaquettes : bivalves	$0^m,20$
8. Argile grise : dents, écailles de poissons ; traces charbonneuses.	$1^m,40$ à $1^m,90$
7. Brèche à ossements nombreux : dents et écailles (bone-bed supporté par un petit banc de dolomie)	$0^m,08$ à $0^m,20$
6. Dolomie remaniée et argile grise schisteuse	$0^m,50$
a. Exploitation de 4^m *à* 5^m (Muschelkalk supérieur).	
5. Calcaire très compact à vacuoles et stylolithes : Cératites, *Myophoria*, *Chemnitzia*	1^m à $1^m,90$
4. Calcaire compact en bancs réguliers : Cératites, moulages divers.	1^m à $1^m,70$
3. Couche marneuse	$0^m,05$ à $0^m,10$
2. Lumachelle à *Myophoria*, *Pleuromya*, *Chemnitzia*	$0^m,40$
1. Calcaire compact : moulages et empreintes	1^m à ?

La dolomie de la Lettenkohle est littéralement pétrie de dents et d'écailles

ténues, mêlées à de rares ossements de Sauriens; les plaquettes dolomitiques sont criblées de moulages de bivalves : *Estheria minuta* Alb. et une *Myophorie* indéterminable; quant à la brèche à ossements, elle frappe et par sa couleur brune tranchante et par l'abondance des écailles, dents de poissons qu'elle contient, s'y reconnaissent *Gyrolepis Alberti* Plien; *Acrodus minimus* Ag.; *Hybodus; Sagodon; Saurichthys*, et probablement *Termatosaurus*.

Le calcaire à vacuoles a fourni le premier *Ceratites* de l'étage bourbonnais (septembre 1910); mais la zone fossilifère sous-jacente retient l'attention, tant est considérable l'accumulation des moulages. Nous avons de cette zone *Pleuromya elongata* Schl., avec le test et de nombreux moulages de *Myophoria*, *Cardita*, *Pleuromya*, *Chemnitzia*, etc.

Mont-les-Lamarche (Vosges), 8^{km} au nord-est de Bourbonne, donne une flore fossile intéressante. Nous avons recueilli dans la carrière située à la sortie Est du village : *Equisetum arenaceum* Br.; diaphragme d'*Eq. arenaceum* Br.; cône de fructification et bois de Conifères incomplets. De rares bivalves et gastéropodes sont associés à des ossements indéterminables, et *Spongillopsis triadica* Fluhe couvre de ses traces sinueuses la surface du second banc exploité.

Enfin, les talus de la route d'Arnoncourt à Serqueux permettent d'étudier les dolomies compactes ou en plaquettes de la Lettenkohle; comme celles de Larivière, elles sont riches en moulages de bivalves [*Estheria minuta* Alb. (?)], dents et écailles de poissons : *Gyrolepis Alberti* Plien, *Acrodus*, etc.

Les notes qui précèdent nous permettent de formuler les conclusions suivantes :

1. Le Muschelkalk supérieur des environs de Bourbonne semble, de tout l'étage, le plus fossilifère; non seulement il abonde en *Ceratites*, mais encore s'y rencontre un horizon remarquable par le nombre extraordinaire de ses fossiles et leur conservation souvent parfaite, car nous rapportons l'horizon de Serqueux à celui de Larivière.

2. Le gisement à plantes de Mont-les-Lamarche précise les conditions de sédimentation du dernier terme calcaire du Muschelkalk : mer peu profonde, voisinage d'une terre.

3. La Lettenkohle existe vraiment au nord de Bourbonne et s'y présente avec les mêmes caractères qu'en Lorraine.

SISMOLOGIE. — *Sur l'origine épirogénique probable des tremblements de terre du détroit de Cook (Nouvelle-Zélande).* Note [1] de M. **de Montessus de Ballore**, présentée par M. Ch. Barrois.

Les tremblements de terre du détroit de Cook ne se produisent ni au sein, ni même au voisinage d'une haute chaîne plissée et surgie à l'époque tertiaire sur l'emplacement d'un géosynclinal mésozoïque, comme c'est cas général pour les régions sismiques. Dans l'état actuel de nos connaissances, ils constituent donc une anomalie qu'il s'agit d'expliquer. Suivant la description qu'en a faite Lyell, ceux de 1848 et de 1855 sont les premiers pour lesquels ont été dûment constatés des mouvements entre des failles alors réouvertes et ayant rejoué; telle fut aussi la caractéristique de ceux de 1888 et de 1901 et enfin la région montre de très nombreux traits de topographie sismique dus à des séismes bien antérieurs, de sorte qu'en Nouvelle-Zélande, du 39ᵉ au 43ᵉ parallèles, le relief reste en état d'évolution actuelle spasmodique, d'où résultent de violents tremblements de terre. Ces phénomènes concomitants méritent donc toute notre attention et, en ce qui concerne les vicissitudes géologiques, nous nous appuierons surtout sur un beau travail de P. Marshall [2].

Les tremblements de terre dont il s'agit, ébranlent exclusivement la quadruple chaîne des Kaikoura Ranges située au sud du détroit et, dans l'île du Nord, celle de Remutaka et de ses dépendances qui l'y prolongent jusqu'à la Plenty Bay. Les deux systèmes forment une unité géologique dont la continuité géographique est simplement interrompue par le détroit puisque, de part et d'autre de cet accident, se rencontrent les mêmes couches plissées et disloquées du groupe de Maitai (Trias et Jurassique). Les Kaikoura Ranges, ainsi comprises dans toute leur généralité, sont parallèles aux côtes orientales de la Nouvelle-Zélande et à l'axe des Alpes du Sud. Elles se composent, dans leur partie méridionale, de quatre rides parallèles dont l'altitude dépasse 3000ᵐ au Tapuaenuka et que jalonnent quatre grandes failles de même direction SW-NE, dont le rejet peut, d'après Hogben, atteindre jusqu'à 1000ᵐ en certains points. Ces failles franchissent le détroit et l'une d'elles, reconnaissable de la baie de Palliser à celle de Plenty, forme le talus oriental raide de la Remutaka Range qui domine la dépression longitudinale située à l'Est ou plaine de Wairarapa constituée de strates cénozoïques presque pas dérangées de leur horizontalité primitive. Dès le Crétacé supérieur au plus tard, tout plissement ou surrection des Kaikoura Ranges

(1) Présentée dans la séance du 8 juin 1914.

(2) *New Zealand and adjacent countries* (*Handbuch der regionalen Geologie*, Herausggb. von G. Steinmann u. O. Wilkens; VII. Bd., 1. Abth.; Heidelberg, 1911).

étaient éteints et c'est seulement après une longue phase de dénudation que l'histoire des vicissitudes des sédiments postmésozoïques recommence en se résumant en mouvements positifs et négatifs, alternatifs et de grande amplitude, ayant affecté les blocs compris entre ces failles. Plus près de nous encore et jusqu'à l'époque actuelle comprise, des terrasses marines attestent, dans l'île du Nord, des mouvements épirogéniques contemporains et de non moindre amplitude.

Or, que s'est-il passé au tremblement de terre de 1855? De part et d'autre du détroit, au moins trois des quatre failles, mais surtout la plus longue, celle dite de *Kaikoura-Remutaka*, ont rejoué; le bloc de couches mésozoïques plissées qu'elle délimite à l'Est, dans l'île du Nord, a basculé, sa tranche orientale se relevant de plus de 3^{m} et la charnière, donc longitudinale, se trouvait au delà de la vallée de la Hutt River, à plus de 40^{km} à l'Ouest, la plaine tertiaire de Wairarapa restant en place; dans l'île du Sud, la même faille a rejoué aussi, mais le bloc correspondant s'est affaissé, ce qui suppose une autre charnière transversale et située quelque part dans le détroit de Cook lui-même. Ces mouvements de sens inverses se sont produits, au Nord, sur 90 milles de long et, au Sud, sur 60 seulement. Mais précisément les côtes méridionales de l'île du Nord présentent des terrasses marines soulevées très récemment, tandis que les côtes septentrionales de l'île du Sud montrent des vallées submergées tout aussi récemment, Queen Charlotte et Pelorus Sounds. C'est donc qu'à ce tremblement de terre se sont répétés identiquement et sur de grandes extensions les mouvements épirogéniques, négatifs du Nord et positifs du Sud, desquels résulte le relief actuel et si le détroit est bien un décrochement, comme l'ont pensé v. Hochstetter et Suess, on peut comprendre maintenant quelle est la véritable signification de la charnière transversale de 1855 dont il vient d'être question.

Aux autres tremblements de terre rappelés plus haut, ces mouvements si complexes de 1855 ne se sont produits que partiellement à chacun d'eux.

On peut donc conclure que les tremblements de terre du détroit de Cook correspondent à la seconde phase de surrection des Kaikoura Ranges, surrection d'allure épirogénique qui a succédé à une autre antétertiaire, due au processus classique par plissement et irrémédiablement éteinte maintenant.

Dans les Kaikoura Ranges ne manquent pas des formations terrestres à flore gondwanienne. Par conséquent, la première surrection a dû s'effectuer par compression entre des compartiments continentaux d'ancienne consolidation que représente sans doute le large socle entourant la Nouvelle-Zélande par 1000^{m} et 2000^{m} de profondeur, fragment submergé d'une terre s'étendant au Nord jusque vers la Nouvelle-Calédonie et au Sud jusque vers l'Antarctide peut-être.

Les Alpes du Sud diffèrent des Kaikoura Ranges en ce que leur surrection antéjurassique par plissement n'a pas été suivie d'une phase d'épirogenèse : ainsi s'explique leur parfaite stabilité sismique actuelle.

Le cas des tremblements de terre du détroit de Cook est tout à fait analogue à ceux de la Chine septentrionale où il n'y a pas eu de plissements récents, mais seulement des gauchissements épirogéniques jusqu'à l'époque quaternaire inclusivement. Le

tremblement de terre du 6 mars 1906 dans la plaine de Kagi (Formose) a produit sur le terrain exactement tous les effets si complexes constatés à celui de 1855 en Nouvelle-Zélande, d'où l'on peut inférer que plus tard la géologie mieux connue de cette île et surtout de la chaîne longitudinale de Niigata décèlera peut-être des phénomènes épirogéniques semblables.

Il semble donc bien qu'on devra attribuer un rôle de plus en plus important aux mouvements épirogéniques récents dans la production des tremblements de terre.

A 16 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 heures.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 15 juin 1914.

Savants du jour. Émile Picard, *biographie, bibliographie analytique des écrits*, par Ernest Lebon; 2e édition, entièrement refondue. Paris, Gauthier-Villars, 1er mai 1914; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Darboux. Hommage de l'auteur.)

Les Fonds historiques de la Bibliothèque Thiers, par Alfred Rébelliau, Membre de l'Institut, Conservateur de la Bibliothèque de l'Institut. (Extr. de la *Revue des Bibliothèques;* t. XXIV, n° 1.) Paris, Honoré Champion, 1914; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Les gaz rares des grisous, par Charles Moureu, Membre de l'Institut, et Adolphe Lepage. (Extr. des *Annales des Mines;* livr. de mai 1914.) Paris, H. Dunod et Pinat; 1 fasc. in-8°. (Hommage des auteurs.)

Le système du monde. Histoire des doctrines cosmologiques de Platon à Copernic, par Pierre Duhem, Correspondant de l'Institut; t. II. Paris, A. Hermann et fils, 1914; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Résultats des Campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert Ier, Prince souverain de Monaco. Fasc. XLV : *Spongiaires provenant des campagnes scientifiques de la* Princesse-Alice *dans les mers du Nord* (1898-1899—1906-1907), par Émile Topsent; avec 5 planches. Imprimerie de Monaco, 1913; 1 fasc. in-f°. (Présenté par S. A. S. le Prince de Monaco.)

Les problèmes de l'atmosphère, par A. Berget. Paris, Ernest Flammarion, 1914; 1 vol. in-12. (Présenté par S. A. S. le Prince de Monaco.)

Die isostatische Reduktion der Lotrichtungen, von. F.-R. Helmert. (Extr. des *Sitzungsberichte der König. preus. Akad. der Wissen.;* t. XIV, 1914.) 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

La forme humaine : I. Sa signification, par C. Sigaud. Paris, A. Maloine, 1914; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Ch. Richet. Hommage de l'auteur.)

Tables for facilitating the use of harmonic analysis, as arranged by H.-H. Turner. Londres, Humphrey Milford, 1913; 1 fasc. in-8°.

Types of abnormal color vision, by Louis Bell. (*Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences;* t. L, n° 1, mai 1914.) 1 fasc. in-8°.

La fisiopatologia e l'igiene dei minatori, per Alfonso Giordano. Rome, 1913; 1 vol. in-8°.

The Institution of mechanical Engineers. Proceedings, 1913; parts 3-4. Londres, s. d.; 1 vol. in-8°.

Anuario estadístico de la Republica oriental del Uruguay, con varios datos de 1911; libro XXII del *Anuario* y XXXVI de las publicaciones de la Dirección general de Estadística; t. I. Montevideo, 1912; 1 vol. in-4°.

ERRATA.

(Séance du 2 juin 1914).

Note de M. *Patrick-J. Browne*, Sur une formule directe pour la solution d'une équation intégrale d'Abel :

Page 1563, formule (3), l'intégrale du numérateur doit se lire

$$\int_0^a y^{-1-\alpha}\,\Psi(y)\,dy.$$